



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL  
Analüütilise keemia kateeder

---

# TIITRIMEETRIA

Praktiliste tööde juhend bioloogia,  
geoloogia ja kaubatundmise  
eriala üliõpilastele

Teine, parandatud ja täiendatud trükk

---

TARTU 1984

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus 16. mail  
1984.a.

Koostanud M.-L. Allsalu, H. Vahemets

## S a a t e k s

Käesolev metoodiline juhend on ette nähtud mittekeemia erialade üliõpilastele kvantitatiivse keemilise analüüsi praktikumiks. Väljaanne sisaldab kõik programmis nimetatud erialade üliõpilastele ettenähtud praktilised tööd. Peale tiitrimetriliste määramiste on metoodilisse juhendisse sisse võetud ka üks visuaalkolorimeetriline määramine standardseeriametodil, mis on programmis ainus teiselaadne töö.

Väljaande esimese osa (ptk. 1 - 4. 4.5) on koostanud M.-L. Allsalu, ülejäänud peatükid H. Vahemets.

## S i s s e j u h a t u s

Tiitrimetria (mahtanalüüs) kuulub kvantitatiivse keemilise analüüsi klassikaliste meetodite hulka. Tiitrimetrias kasutatakse määratava komponendi hulga kindlakstegemiseks tuntud kontsentratsiooniga reaktiivilahuseid. Lisades kindlale hulgale (analüütilistel kaaludel võetud kaalutis, täpselt mõõdetud ruumala) analüüsitavale ainele stõhhiomeetrilises koguses reaktiivilahust, arvutatakse reaktsioonis osaleva määratava aine hulk reaktiivilahuse mahu ja kontsentratsiooni kaudu. Analüüsil kasutatavat teadaoleva kontsentratsiooniga reaktiivilahust nimetatakse mõõtelahuseks (tõõlahuseks) ja määramise protseduuri tiitrimiseks. Reaktsiooni stõhhiomeetriamoment (varem ekvivalentsusmoment) tehakse kindlaks indikaatorite või füüsikaliste meetodite abil.

Tiitrimetrias kasutatavad reaktsioonid peavad vastama järgmistele nõuetele:

- 1) kulgema küllaldase kiirusega;
- 2) toimuma kindlas reageerivate ainete vahelkorras (vastavalt reaktsioonivõrrandile) ja minema praktiliselt lõpuni;
- 3) kulgema ilma kõrvalreaktsioonideta;
- 4) võimaldama täpselt fikseerida stõhhiomeetriamomenti.

Need nõuded piiravad tugevasti tiitrimetrias kasutatavate reaktsioonide ringi.

Tiitrimetria meetodid liigitatakse vastavalt tiitrimisreaktsiooni iseloomule. Kui tiitrimisel toimub neutralisatsioonireaktsioon, siis nimetatakse meetodit hape-alustiitrimiseks (neutralisatsioonimeetod). Kui aga tiitrimisel kulgeb redoksreaktsioon või sadestusreaktsioon, siis nimetatakse vastavat meetodit redokstiitrimiseks (redoksmeetod) või sadestustiitrimiseks (sadestusmeetod).

Kõikide tiitrimetriliste määramiste rakendamise eelduseks on:

- 1) reageerivate ainete lahuste täpne mõõtmine;



- 2) tiitrimiseks kasutatava mõõtelahuse olemasolu;
- 3) sobiva indikaatori olemasolu.

Et tiitrimise meetodid võimaldavad analüüsida kiiresti ja küllalt täpselt väga lihtsate vahendite abil, kasutatakse neid igapäevases praktikas laialdaselt. Eriti hinnatud on nad laboratooriumides, kus tuleb teha suurel arvul seeriamääramisi (näit. haigla- ja tehaselaboratooriumid).

## 1. RUUMALADE MÕÕTMISEST

Lahuste ruumalade ebatäpne mõõtmine on üks olulisemaid vigade allikaid tiitrimise meetodis, mis võib muuta analüüsi tulemuse väärtusetuks. Allpool juhitakse tähelepanu sagedamini esinevatele vigadele.

Lahuste ruumala täpseks mõõtmiseks kasutatakse bürette, pipette ja mõõtekolbe. Praktika näitab, et müügil olevate mõõtenõude tegelik ruumala võib märgatavalt erineda pealemärgitust. Seetõttu tuleb täpsemate analüüsides teostamisel nende mahutavust kontrollida (kaliibrida).<sup>x</sup> Tavaliselt tehakse seda täidetud mõõtenõus oleva vee (mõõtekolvid) või veega täidetud mõõtenõust väljavoolanud vee (pipetid, büretid) kaalumise teel. Teades vee temperatuuri, saab vastavatest tabelitest leida vee tiheduse sellel temperatuuril ja arvutada vee ruumala. Mõõtenõusid ei tohi kuivatada termostaatides soojendades. Samuti ei tohi viia mõõteriistu kontakti kuumade lahustega, sest soojenemisel klaas paisub ja nõu endine ruumala taastub jahtumisel aeglaselt.

Pikemaajalisel kasutamisel kattuvad mõõtenõud õhukese rasvakihiga. Kui lahuse mõõtenõust väljalaskmise järel nõu seintele jäänud lahusekelme tõmbub tilkadeks, on mõõtenõu tarvitamiskõlbmatu ja vajab puhastamist. Mõõtenõude puhastamiseks kasutatakse tavaliselt kroomsegu - kontsentreeritud vää-

---

<sup>x</sup>Väga täpsete tööde korral määratakse reaktsiooniks kuulunud mõõtelahuse kogus kaalumise teel, s.t. tiitrimisnõu kaalutakse enne tiitrimist ja pärast tiitrimise lõppu (stõhiomeetriapunkti).

velhapet, milles on lahustatud kaaliumdikromaati.

Üheks kõige tähtsamaks vigade allikaks on ebatäpsused büreti lugemite võtmisel. Eriti rangelt tuleb jälgida seda, et silm asuks lugemi võtmisel ühes tasapinnas büreti vastava jaotisega. Büreti jaotised vastavad  $\text{cm}^3$ -tele ja kümnedikele  $\text{cm}^3$ -tele. Kui meniski äär ei lange täpselt mingi jaotuskriipsu kohale, siis tuleb sajandikke  $\text{cm}^3$ -eid hinnata silma järgi. Büretilt lugemise täpsus on 0,02–0,03  $\text{cm}^3$ . Samasuguse täpsusega tuleb kanda büreti lugemid töö protokollile (näit. 15,00, mitte 15,0 või 15). Vedelikku ei tohi liiga kiiresti büretist välja lasta, sest sel juhulei jõua ta büreti seinalt alla valguda ja tekib nn. järeljooksuviga. Kui tiitrimine toimus küllalt kiiresti, siis tuleb enne lugemi võtmist teatud aeg (näit. 10 sek.) oodata. Jaotiste pealekandmisel büretile tehtud vigade, samuti büreti diameetri ebaühtlusest tingitud vigade vähendamiseks on soovitatav tiitrimist alustada alati samalt nivoolt, näiteks viia vedeliku tase büretis enne iga tiitrimist nullile.

Küllaldase täpsusega tulemuste saamiseks ei tohi tiitrimiseks kulutatava lahuse kogus olla suurem büreti mahutavusest (sel juhul täidetak büretti kaks korda, mis kahekordistab võetavate lugemite arvu) ja ka mitte liiga väike (vältimatu lugemisviga moodustaks siis liiga suure protsendi mõõdetavaast suurusest). Näiteks 2  $\text{cm}^3$  mõõtelahuse korral moodustab lugemisviga 0,02  $\text{cm}^3$  vea 1 %, 20  $\text{cm}^3$  lahuse korral aga 0,1 %.

Pipeti täitmisel suletakse pipett nimetissõrmega. Sõrme vähe kergitades lastakse vedelikul tilkhaaval välja voolata, kuni meniski alumine serv jõuab märgini (silm tuleb hoida viimasega ühel tasemel). Pipeti tühjendamisel peab pipeti kapillaarne ots puutama vastu nõu seina, muidu ei tühjene pipett täielikult. Pärast vedeliku väljavoolamist hoitakse pipetti endises asendis veel teatud aja (näit. 3 sek.), et oodata järeljooksu. Seejärel võetakse pipett nõust välja, pööramata tähelepanu temasse jäänud tilgale. Mingil juhul ei tohi seda tilka välja puhuda.

## 2. MÕÕTELAHUSTE KONTSENTRATSIOON

1) M o l a a r n e k o n t s e n t r a t s i o o n .  
Kontsentratsiooni põhiliseks väljendusviisiks on molaarne kontsentratsioon  $C$ , mis näitab lahustunud aine moolide arvu ühes  $\text{dm}^3$  lahuses (ehk lahustunud aine millimoolide arvu ühes  $\text{cm}^3$  lahuses).

Moolide arv  $n = \frac{m}{M}$ , kus  $m$  on lahustunud aine mass grammides,  $M$  aga lahustunud aine molaarmass.

Lahuse molaarse kontsentratsiooni leiame  $C = \frac{n}{V} \left( \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$ , kus  $n$  on lahustunud aine moolide arv lahuse ruumalas  $V \text{ dm}^3$ . Kui lahuse ruumala mõõdetakse  $\text{cm}^3$ -tes, siis

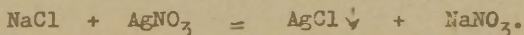
$$C = \frac{1000 n}{V} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right).$$

2) T i i t e r . Tiiter võrdub lahustunud aine grammi-de arvuga ühes  $\text{cm}^3$  lahuses  $T = \frac{m}{V} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$ . Teades lahuse tiitrit, võib arvutada tema molaarse kontsentratsiooni  $C$  ja vastupidi:

$$C = \frac{1000 T}{M} ; T = \frac{CM}{1000} .$$

Lahust, mille tiiter on teada, nimetatakse t i i t r i t u d l a h u s e k s .

3) T i i t e r m ä ä r a t a v a a i n e s u h t e s . Seeriaanalüüside korral on mõõtelahuste kontsentratsiooni väljendamiseks väga mugav kasutada nn. tiitrit määratava aine suhtes, sest see lihtsustab arvutusi. Tiiter määratava aine suhtes näitab, mitu  $g$  määratavat ainet reageerib ühe  $\text{cm}^3$  mõõtelahusega. Olles üks kord arvutanud mõõtelahuse tiitri määratava aine suhtes, leitakse viimase kogus lihtsalt: korrutades tiitrit kulunud mõõtelahuse ruumalaga. Olgu näiteks  $\text{NaCl}$  määramine  $\text{AgNO}_3$  mõõtelahuse abil. Tiitrimisel toimub sadestusreaktsioon





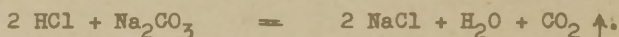
Kui näiteks  $\text{AgNO}_3$  lahuse molaarsus on 0,1100, siis sisaldab tema  $1 \text{ cm}^3$   $\frac{0,1100}{1000}$  mooli  $\text{AgNO}_3$ . Vastavalt reaktsioonivõrrandile reageerib 1 mool  $\text{AgNO}_3$  1 mooli  $\text{NaCl}$ -ga. Järelikult  $1 \text{ cm}^3$   $\text{AgNO}_3$  mõõtelahusega reageerib samuti  $\frac{0,1100}{1000}$  mooli  $\text{NaCl}$ . Kuna  $M(\text{NaCl}) = 58,46 \text{ g/mol}$ , siis on  $\text{AgNO}_3$ -lahuse tiiter  $\text{NaCl}$  suhtes

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{0,1100 \cdot 58,46}{1000} = 0,006431 \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right).$$

Kui tiitrimiseks kulub näiteks  $15,00 \text{ cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -lahust, siis sisaldab tiitritav lahus

$$m = T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,006431 \cdot 15,00 = 0,09647 \text{ g NaCl}.$$

Võtame teise näitena  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  määramise  $\text{HCl}$  mõõtelahusega. Tiitrimisel toimub neutralisatsioonireaktsioon:



Vastavalt reaktsioonivõrrandile reageerib 1 mool  $\text{HCl}$   $1/2$  mooli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ga. Järelikult  $1 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  mõõtelahusega, mis sisaldab  $\frac{C_{\text{HCl}}}{1000 \cdot 2}$  mooli  $\text{HCl}$ , reageerib  $\frac{C_{\text{HCl}}}{1000 \cdot 2}$  mooli naatriumkarbonaati. Kuna ta molaarmass on  $106,0 \text{ g/mol}$ , siis on  $\text{HCl}$ -lahuse tiiter naatriumkarbonaadi suhtes:

$$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 106,0}{1000 \cdot 2} = \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right).$$

### 3. MÕÕTELAHUSTE VALMISTAMINE

Mõõtelahuse valmistamisviis tuleneb lahustatava aineomadustest.

a) Mõõtelahuse valmistamine pühaineest. Pühaineeks nimetatakse ainet, mis vastab järgmistele nõuetele:

- 1) aine on keemiliselt puhas;



2) aine koostis vastab rangelt valemile (näit. ained, mis sisaldavad kristallisatsioonivett, peavad sisaldama seda teatavale kindlale valemile vastavas koguses);

3) aine on püsiv säilitamisel nii tahkel kujul kui ka lahuses.

Mõõtelahuse valmistamine põhineb toimub järgmiselt. Analüütilistel kaaludel võetakse aine täpne kaalutis (täpsusega  $\pm 0,0002$  g), mis lahustatakse mõõtekolvis ja lahjendatakse veega kuni märgini. Saadud lahuse tiitri arvutamiseks jagatakse võetud kaalutis  $m(g)$  kolvi mahuga  $V (cm^3)$ :

$$T = \frac{m}{V} \left( \frac{g}{cm^3} \right).$$

Lahuse tiitri korrutamisel 1000-ga saadakse aine kogus ühes  $dm^3$ -s lahuses. Molaarse kontsentratsiooni  $C$  leidmiseks tuleb saadud suurus jagada aine molaarmassiga  $M$ :

$$C = \frac{1000 T}{M} \left( \frac{mol}{dm^3} \right).$$

#### N ä i t e d

1) Analüütilistel kaaludel kaaluti  $0,5300$  g  $Na_2CO_3$  ja lahustati  $100\text{-}cm^3$  mõõtekolvis. Arvutada lahuse  $T$  ja  $C$ :

$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,5300}{100} = 0,005300 \left( \frac{g}{cm^3} \right),$$

$$C = \frac{1000 \cdot T}{M} = \frac{5,300}{106,0} = 0,05000 \left( \frac{mol}{dm^3} \right).$$

2) Kui palju on vaja kaaluda keemiliselt puhast  $NaCl$ , et valmistada  $0,1 dm^3$   $0,1000 M$  lahust:

$$m = V \cdot C \cdot M = 0,1 \cdot 0,1000 \cdot 58,46 = 0,5846 \text{ g}.$$

Tavaliselt ei püüta saavutada ettearvutatud kaalutise täpset väärtust, kuna see on aeganõudev. Selle asemel kaa-

lutakse analüütilistel kaaludel arvutatule ligidane kaalutis ja leitakse lahuse täpne kontsentratsioon arvutuse teel. Näit. antud juhul oli NaCl kaalutis 0,5910 g. Leiame C :

$$C = \frac{0,5910 \cdot 1000}{100 \cdot 58,46} = 0,1011.^x$$

Täpselt 0,1000 M jne. lahus valmistatakse juhul, kui on tegemist massianalüüsidega ja määrelahust valmistatakse suurtes kogustes.

b) Kui lahustatav aine ei vasta põhiaine omadustele, siis valmistatakse sellest esialgu ligikaudse kontsentratsiooniga lahus. Paralleelselt valmistatakse ülalkirjeldatud viisil põhiaine määrelahus. Seejärel tiitritakse kindlat ruumala ühte nimetatud lahust (näiteks põhiainelahust) büretis asuva tundmatu kontsentratsiooniga mittepõhiainelahusega. Tiitrimise käigus määratakse viimase täpne ruumala, mis kulus võetud põhiaine kogusega reageerimiseks. Seega on pärast tiitrimist teada kolm suurust: põhiainelahuse kontsentratsioon ja ruumala ning mittepõhiainelahuse ruumala. Viimaste põhjal saab arvutada tundmatu - mittepõhiainelahuse täpse kontsentratsiooni. Näiteks  $H_2SO_4$ -lahuse kontsentratsiooni saab määrata, kasutades põhiainenäitena  $Na_2CO_3$ .

Näide. Valmistada 1 dm<sup>3</sup> 0,05 M  $H_2SO_4$ -lahust. Töö koosneb järgmistest etappidest: 1) Valmistatakse 1 dm<sup>3</sup> ( $V_I$ ) ~ 0,05 M (C)  $H_2SO_4$ -lahust, kasutades konts.  $H_2SO_4$ , mis on 96-% ( $\rho = 1,84$  g/cm<sup>3</sup> ja  $M(H_2SO_4) = 98$  g/mol).

Arvutame, mitu cm<sup>3</sup> konts.  $H_2SO_4$  (V) tuleb võtta:

$$V = \frac{V_I \cdot C \cdot M}{0,96 \cdot 1,84} = \frac{1 \cdot 0,05 \cdot 98}{0,96 \cdot 1,84} = 2,8 \text{ cm}^3.$$

---

<sup>x</sup> Molaarse kontsentratsiooni C korral edaspidi ühikuid ei tooda.

Väikese mõõtemensuuriga mõõdetakse  $2,8 \text{ cm}^3$  konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja lahjendatakse kolvis dest. veega kuni  $\sim 1 \text{ dm}^3$ -ni. Lahus segatakse hoolikalt. 2) Valmistatakse põhiaine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lahus, näit.  $200 \text{ cm}^3$ . Arvutame, kui palju tuleb selleks kaaluda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kui  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0 \text{ g/mol}$ :

$$m = V \cdot C \cdot M = 0,2 \cdot 0,05 \cdot 106,0 = 1,060 \text{ g.}$$

Analüütilistel kaaludel võetud kaalutis lahustatakse  $200\text{-cm}^3$  mõõtekolvis, lahjendatakse kuni määrgini ning segatakse väga hoolikalt. 3) Saadud lahusest mõõdetakse pipetiga  $10 \text{ cm}^3$  kuni  $25 \text{ cm}^3$  tiitrimisnõusse ja tiitritakse indikaator metüüloranži juuresolekul  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahusega. Tiitrimistulemustest arvutatakse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mõõtelahuse kontsentratsioon.

Käsitletud näites toimus määramine nn. pipeteerimismeetodil, mille puhul aine täpne kaalutis lahustatakse mõõtekolvis ja lahuse ruumala viiakse kuni määrgini. Pärast lahuse valmistamist pipeteeritakse alikvootne osa tiitrimisnõusse ja tiitritakse.

Peale selle meetodi rakendatakse ka nn. kaalutisemeetodit, mille puhul vastava aine kaalutis lahustatakse meelevaldses veehulgas ja kogu saadav lahus tiitritakse.

Mõõtelahuse kontsentratsiooni määramisel pole tingimata vaja kasutada põhiaineid.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahust võib näiteks tiitrida  $\text{NaOH}$ -lahusega, mille täpne kontsentratsioon on määratud vastava põhiaine abil. See meetod on aga ebatäpsem, sest üksikute lahuste kontsentratsiooni määramisel tehtud vead summeeruvad.

Tiitrimetria põhieeglik on: mõõtelahuse kontsentratsioon tuleb määrata võimalikult täpselt samades tingimustes, mis esinevad analüüsi puhul. Paljud katsevead osutuvad siis mõlemal juhul ühesuursteks ja kompenseerivad üksteist. Isegi ebaõigesti kalibreeritud või kalibreerimata pipetti või mõõtekolbi kasutades võib saada õigeid tulemusi, kui vastava mõõtela-



huse kontsentratsiooni määramisel kasutatakse samu mõõtenõusid.

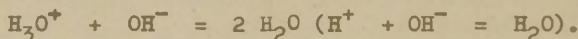
c) Mõõtelahuste valmistamiseks kasutatakse sageli nn. fiksa n a a l e, mis kujutavad endast kinnisulatatud ampullides olevaid täpselt kaalutud reaktiivikoguseid, näit. 0,1 mooli jne. Fiksanaalist mõõtelahuse valmistamiseks avatakse ampull ja viiakse selle sisu kvantitatiivselt mõõtekolbi, mis täidetakse määrgini veega.

#### 4. HAPE-ALUSTIITRIMINE

##### (NEUTRALISATSIOONIMEETOD)

##### 4.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

Hape-alustiitrimine põhineb reaktsioonil



Neutralisatsioonimeetod võimaldab kvantitatiivselt määrata happeid ja aluseid ning paljusid nõrkade hapete või nõrkade aluste sooli, mis reageerivad hapete või alustega stöhhiomeetrilises vahekorras. Nii näiteks saab aniliiniumisooli tiitrida alustega, karbonaate ja boraate hapetega jne.

Mõõtelahusteks neutralisatsioonimeetodi korral on happe ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) või leelise ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) lahus. Et nimetatud ained ei vasta põhiainetele esitatavatele nõuetele, tuleb vastavate lahuste tiitrid teha kindlaks tiitrimise teel. Leeliselahuse tiitri määramisel kasutatakse põhiaainena tavaliselt oblikhapet  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  või merivaikhapet  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Happe mõõtelahuse tiiter määratakse kõige sagedamini booraksi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  või sooda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil. Mõlemad ained on nõrga happe ja tugeva aluse reageerimisel tekkinud soolad ning hüdroolüüsuivad vesilahuses. Seetõttu on nende lahused tugeva aluselise reaktsiooniga ja on happega täpselt tiitritavad. Samuti on arusaadav, et happe ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mõõtelahuse

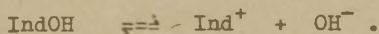
olemasolu korral saab tiitrimise teel määrata niisuguste ainetete, nagu sooda, booraksi jne., sisalduse lahuses.

Hape-alustiitrimise tehnika seisneb järgmises. Kindlale kogusele aluse (või happe) lahusele lisatakse büretist happe (või aluse) mõõtelahust, kuni mõlemaid aineid on kulunud reaktsioonivõrrandile vastavates kogustes. Seda momenti nimetatakse stõhhiomeetriamomendiks.

Kuna neutralisatsioonireaktsiooniga ei kaasne väliseid muutusi (näit. värvuse muutumine), tuleb stõhhiomeetriamomendi kindlakstegemiseks kasutada indikaatoreid. Tavaliselt kasutatakse nn. värvindikaatoreid (näit. metüül-oranz, fenoolftaleiin), mille värvus muutub lahuse pH muutumisega. Tuntud on ka teised stõhhiomeetriamomendi määramise viisid. Näiteks värviliste ja häguste lahuste tiitrimisel kasutatakse luminestsentsindikaatoreid. Sageli kasutatakse elektrimõõtmisi näit. elektrijuhtivuse muutuse registreerimist (konduktomeetiline tiitrimine) jne. Antud praktikumi raames kasutatakse stõhhiomeetriamomendi kindlakstegemiseks värvindikaatoreid.

#### 4.2. INDIKAATORID

Neutralisatsioonimeetodi indikaatoreiks on orgaanilised ained - nõrgad happed või alused, mille dissotsiatsioonil tekkinud indikaatoriooni värvus lahuses erineb dissotsieerumata indikaatormolekuli värvusest. pH piirkonda, kus värvus muutub, nimetatakse indikaatori pöördelaks. Indikaatoreid, mis dissotsiatsioonil eraldavad prootoneid, nimetatakse happelisteks indikaatoriteks (HInd), indikaatoreid, mis seovad prootoneid, aga aluselisteks indikaatoriteks (IndOH):



Dissotsiatsioonil tekkinud indikaatoriooni ( $\text{Ind}^-$  või  $\text{Ind}^+$ )

värvus lahuses erineb dissotsieerumata molekuli värvusest.<sup>x</sup>

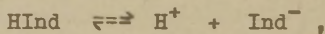
Vaatleme näitena happelist indikaatorit. Dissotsiatsiooni kui tasakaaluprotsessi iseloomustab dissotsiatsiooni konstant

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} ;$$

siit

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} .$$

Indikaatorist tingitud värvus lahuses oleneb suhtest  $[\text{Ind}^-] : [\text{HInd}]$ . Kuna  $K_{\text{HInd}}$  on konstantne suurus, siis happe lisamine viib  $[\text{HInd}]$  suurenemisele ja  $[\text{Ind}^-]$  vähenemisele, s.t. dissotsiatsioonitasakaal nihkub dissotsieerumata molekulide tekke suunas ja ülekaalu moodustab dissotsieerumata molekulidest tingitud värvus. Vastupidi, leelise lisamisel väheneb  $[\text{H}^+]$  ja  $[\text{HInd}]$  ning suureneb  $[\text{Ind}^-]$  ja ülekaalu lahuses omandab indikaatorioonidest põhjustatud värvus. Kui dissotsiatsioon on toimunud 50 % ulatuses, siis  $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$  ning vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on võrdne indikaatorhappe dissotsiatsioonikonstandiga. Sellist pH väärtust nimetatakse indikaatori tiitrimisnäitajaks (tähist. pT). Tiitrimisnäitaja on indikaatorile iseloomulikuks suuruseks. Mida kõrgem on happe, seda kõrgemal pH väärtusel muudab ta oma värvust. Vaatleme näitena kõige sagedamini kasutatavaid indikaatoreid - metüüloranži ja fenoolftaleiini. Metüüloranž, mis dissotsieerub



punane

kollane

on suhteliselt tugev hape ( $\text{p}K_{\text{HInd}} = 3,7$ ). Tugevahappelises

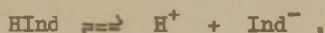
---

<sup>x</sup> Värvuse erinevus on tingitud kromofoorsete rühmade tekkest või kadumisest või ühtede kromofoorsete rühmade asendumisest teistega lahuse pH muutumisel.



keskkonnas ( $\text{pH} < 3,1$ ) on metüülورانž põhiliselt dissotsieerumata molekulide kujul ja lahus on punane. Lahustes, mille  $\text{pH} > 4,4$ , on ülekaalus aga indikaatorioonid ja lahus on kollane. Intervallis  $3,1 < \text{pH} < 4,4$  muutub lahus järk-järgult punasest kollaseks, nii et igale  $\text{pH}$  väärtusele vastab värvuse teatav varjund (näit.  $\text{pH} = 4$  juures on lahus oranž). Väljaspool indikaatori pöördeala, mille ulatuse määrab silma tundlikkus, indikaatori värvus happe või aluse lisamisel ei muutu. Metüülورانži korral suudab silm eristada värvuse muutust veel juhul, kui  $[\text{HInd}]$  ja  $[\text{Ind}^-]$  suhe on 4. Kui lahuse  $\text{pH} < 3,1$ , võime lisada veel hapet, lahuse värvus jääb endiselt punaseks. Kui lahuse  $\text{pH} > 4,4$ , siis aluse edasisel lisamisel lahuse värvus jääb kollaseks.

Fenoolftaleiin, mis dissotsieerub



värvusetu

punane

on väga nõrk hape ( $\text{pK}_{\text{HInd}} = 9,2$ ) ja dissotsieerub märgatavalt alles aluselises keskkonnas. Seetõttu asub indikaatori pöördeala  $\text{pH}$  vahemikus 8 - 10.  $\text{pH} < 8$  puhul on indikaator värvusetu,  $\text{pH} > 10$  puhul erepunase värvusega. Nimetatud  $\text{pH}$  intervallis omandab värvusetu lahus järk-järgult erepunase värvuse. Fenoolftaleiini korral, kus värvust omab ainult üks vormidest - indikaatorioonid, on eriti tähtis ka indikaatori kontsentratsioon lahuses. Mida suurem on kontsentratsioon, seda madalamal  $\text{pH}$  väärtusel muutub märgatavaks ionidest põhjustatud roosa värvus. Kui indikaatori väikestel kontsentratsioonidel lõpetame tiitrimise  $\text{pH} = 9$  juures, siis suurte kontsentratsioonidel tekib märgatav punane värvus juba  $\text{pH} = 8$  juures.

Seltoodust järgneb, et tiitrimisel eri indikaatoreid kasutades lõpetame tiitrimise erinevatel  $\text{pH}$  väärtustel. See on väga oluline, kuna stökhioetriamoment erinevate ainete tiitrimisel asub vastavalt tekkivate produktide happelis-aluseliste omadustele erineval  $\text{pH}$  väärtusel.

Kasutatakse ka indikaatoreid, mille värvus muutub mitu korda olenevalt  $\text{pH}$ -st, s.t. neil on mitu pöördeala.

#### 4.3. INDIKAATORI VALIK

Tiitrimine tuleb lõpetada stöhhiomeetriapunktis, s.o. momendil, kus mõlemaid reageerivaid aineid on ära tarvitatud reaktsioonivõrrandile vastavas koguses. Naatriumhüdrosiidi tiitrimisel vesinikkloriidhappega tuleb viimase lisamine lõpetada siis, kui kogu NaOH on muutunud naatriumkloriidiks. Kuna NaCl vesilahus on neutraalse reaktsiooniga, siis on tiitrimise lõpu tunnuseks lahuse neutraalsusmomendi saabumine, s.o.  $\text{pH} = 7$ .

Stöhhiomeetriamoment ja neutraalsusmoment ei lange aga sageli kokku. Olenevalt tiitritavate ainete happelis-aluselistest omadustest võivad tekkida hüdrolüüsuvad soolad, mille lahused on kas happelise või aluselise reaktsiooniga. Hüdrolüüsi ei toimu, kui sool on moodustunud tugevast hapest ja tugevast alusest. Seega tuleb tiitrimine eri juhtudel lõpetada erinevatel pH väärtustel olenevalt tiitritavate hapete ja aluste loomusest (ja samuti nende kontsentratsioonist). Selle ülesande lahendamine on võimalik, sest eri indikaatorite värvus muutub erinevatel pH väärtustel. Järelikult oleneb kõik indikaatori õigest valikust. Et orienteeruda selles tiitrimetria kõige tähtsamal küsimuses, vaatleme pH väärtuse muutumise käiku kõige tüüpilisematel tiitrimisjuhtudel.

##### 1. Tugeva happe tiitrimine tugeva alusega (või vastupidi)

Oletame näiteks, et me tiitrimis 20 cm<sup>3</sup> 0,1 M HCl-lahust 0,1 M NaOH-lahusega. Tiitrimise algul on meil HCl 0,1 M lahus, mille 1 dm<sup>3</sup> on 0,1 mooli H<sup>+</sup>, järelikult  $\text{pH} = 1$ . Oletame nüüd, et 90 % HCl-st on juba tiitritud. Vaba hapet on jäänud 10 % esialgsest hulgast, enk 0,01 mooli 1 dm<sup>3</sup> kohta,<sup>x</sup> järelikult lahuse  $\text{pH} = 2$ . Samasugusel vii-

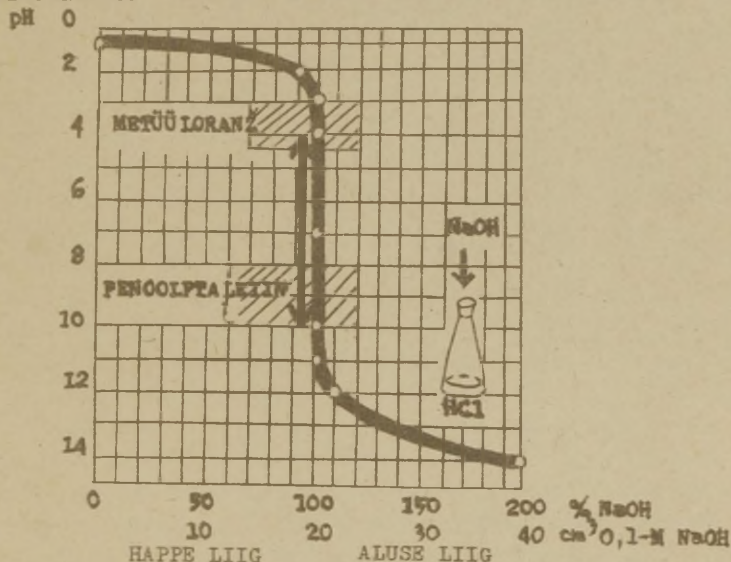
---

<sup>x</sup> Arvutuste lihtsustamiseks me ei arvesta lahuse ruumala suurenemist tiitrimise käigus, sest see ei avalda olulist mõju tiitrimiskõvera kujule.

sil leiame, et 99 % HCl neutraliseerimise järel on  $\text{pH} = 3$ , ning 99,9 % järel 4. Kui kogu HCl (100 %) on neutraliseeritud, on lahuses ainult NaCl ja  $\text{pH} = 7$ .

Oletame nüüd, et me lisame 100,1 % leelist, s.t. 0,1 % leelise liiga. NaOH kontsentratsioon lahuses on siis  $10^{-4}$  mooli  $1 \text{ dm}^3$  kohta. Kuna NaOH on täielikult dissotsieerunud, siis  $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ . Et  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , siis  $[\text{H}^+] = 10^{-10}$  ja  $\text{pH} = 10$ . Analooiliselt leiame, et 1 % NaOH liia korral on  $\text{pH} = 11$ , 10 % NaOH liia korral on  $\text{pH} = 12$  jne. Saadud tulemused on esitatud joonisel 1.

Kõveraid, mis näitavad pH muutumise käiku tiitrimisel, nimetatakse tiitrimiskõverateks.



Joon. 1. pH muutumine  $20 \text{ cm}^3$  0,1 M HCl-lahuse tiitrimisel 0,1 M NaOH-lahusega.

Abstsisssteljele kantakse lisatud määtelahuse ruumala ehk leelise suhteline hulk (happe moolide arvuga võrreldes) tiitrimise eri momentidel, ordinaatteljele vastavad pH



väärtused. Vaadeldes tiitrimiskõverat, näeme: 1) stöhhiomeetria moment langeb kokku neutraalsusmomentiga; 2) kui peaaegu kogu happe (99,9 %) neutraliseerimise kestel muutub pH ainult 3 ühiku võrra (1-st 4-ni), siis üleminek 0,1 % happe liialt 0,1 % leelise liiale toob endaga kaasa pH muutumise 6 ühiku võrra (4-st 10-ni). Seega alandab 1 - 2 tilga NaOH-lahuse lisamine tiitrimise lõpul  $H^+$  kontsentratsiooni lahuses miljon korda. Selline pH järsk muutus tiitrimiskõvera käigus on tiitrimisel väga tähtis, sest pH järsule muutusele 1 tilga NaOH-lahuse toimeel kaasneb indikaatori värvuse järsk muutus.<sup>x</sup> Kui tiitrimiskõveral ei oleks pH hüpet, ei oleks võimalik tiitrimise lõppu kindlaks määrata (lahuse värvus muutuks järk-järgult). Millist indikaatorit valida? Tiitrimiskõvera kulgu jälgides näeme, et antud juhul võime kasutada nii fenoolftaleiini kui ka metüüloranži. Fenoolftaleiini korral lõpetame tiitrimise küll leelise liia juuresolekul (pH väärtusel 9), kuid see liig on alla 0,1 %, sest juba NaOH 0,1 % liia puhul on pH = 10. Kasutades indikaatorina metüüloranži või metüülpunast, millede tiitrimisnäitajad on vastavalt 4 ja 5,5, lõpetame tiitrimise enne stöhhiomeetriapunkti, kuid happe liig tiitrimise lõpp-punktis ei ületa 0,1 % tiitrimiseks võetud happe kogusest, s.t. ei ületa harilikke tiitrimisvigu (ebatäpne ruumala mõõtmine jne.). Sama kehtib ka teiste tugevate hapete tiitrimisel tugevate alustega (või vastupidi), kui nende kontsentratsioon ei ole alla 0,1 M. Kui kontsentratsioonid on madalamad, siis ei ole enam ükskõik, millist indikaatorit valida. Tiitrides näit. 0,01 M HCl-lahust NaOH mõttelahusega, algab pH hüpe pH väärtusel 5. Sel juhul ei ole võimalik kasutada metüüloranži, mille tiitrimisnäitaja  $pT = 4$  ulatub välja pH hüppe piiridest. Arvutused näitavad, et metüüloranž annab sel juhul 2-% vea, s.o. muu-

---

<sup>x</sup> Mida tugevamini muutub pH, seda rohkem peab ju muutuma suhe  $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$ , mille väärtusest sõltub lahuse värvus (vt. lk. 14).

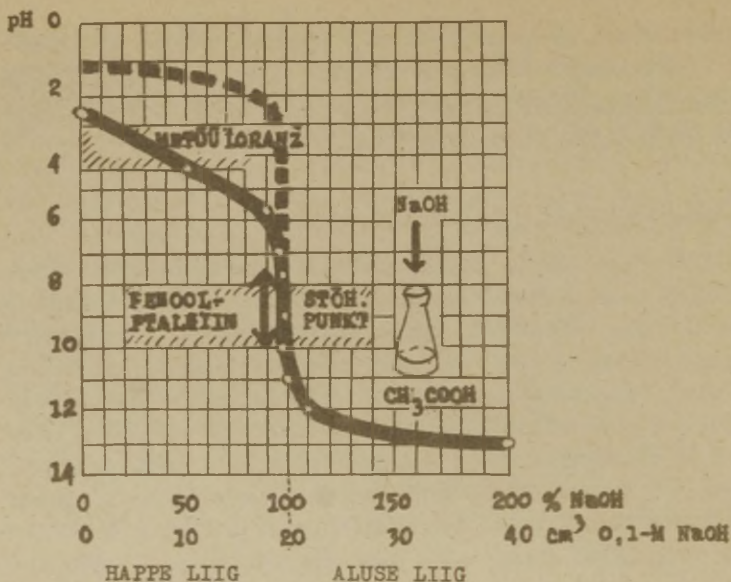
dab värvust sel momendil, kui on tiitritud ainult 98 % hapest. Indikaatori valiku põhireegel: igal tiitrimisel võib kasutada ainult neid indikaatoreid, mille tiitrimisnäitajad asuvad tiitrimiskõveral esineva pH hüppe piirides.

## 2. Nõrga happe tiitrimine tugeva alusega

Tiitrimise käigus moodustuva soola lahus on hüdroolüüsi tõttu aluselise reaktsiooniga, mistõttu on stõhhiomeetriamomendil  $\text{pH} > 7$ . Järelikult tuleb nõrkade hapete tiitrimisel kasutada indikaatoreid, mille pöördeala langeb aluselisse piirkonda. Indikaatoreid, mille pöördeala asub happelises keskkonnas, pole võimalik kasutada, sest nad muudavad oma värvust enne stõhhiomeetriapunkti. Tiitrimiskõverate uurimine kinnitab seda. Nende kõverate joonestamiseks vajalikud arvutused on keerukamad. Antud juhul ei saa  $\text{H}^+$  kontsentratsiooni võrdsustada kogu happe kontsentratsiooniga (nagu tegime tugeva happe korral), vaid see tuleb arvutada dissotsiatsioonikonstandist lähtudes. Joonisel 2 on näitena toodud 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tiitrimiskõver 0,1 M NaOH-lahusega (piidev joon). Punktiirjoonega on võrdluseks antud 0,1 M HCl tiitrimiskõver 0,1 M NaOH-lahusega tiitrimisel, millest nähtub: 1) stõhhiomeetriamoment ei ühti neutraalsusmomendiga, vaid asub  $\text{pH} = 8,87$  juures, kuna tiitrimisel tekkinud sool  $\text{CH}_3\text{COONa}$  allub hüdroolüüsile



2) pH hüpe tiitrimiskõveral on tunduvalt väiksem kui HCl tiitrimisel, ulatudes pH väärtusest 7,73 (0,1 % hapet liias) pH väärtuseni 10 (0,1 % leelist liias). Põhjuseks on asjaolu, et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kui nõrk hape tekitab lahuses palju väiksema  $\text{H}^+$  kontsentratsiooni kui HCl. Seetõttu on tema pH väärtus alati suurem kui samasuguse kontsentratsiooniga HCl-lahusel. Järelikult peab ka pH hüpe tiitrimiskõveral algama palju suuremast pH väärtusest kui HCl puhul. Hüpe lõpeb aga mõlemal juhul  $\text{pH} = 10$  juures, kuna tiitrimiseks kasutatakse sama leeliselahust (0,1 M NaOH). Täiesti sobivaks indikaa-



Joon. 2. pH muutumine 20  $\text{cm}^3$  0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tiitrimisel 0,1 M  $\text{NaOH}$ -lahusega.

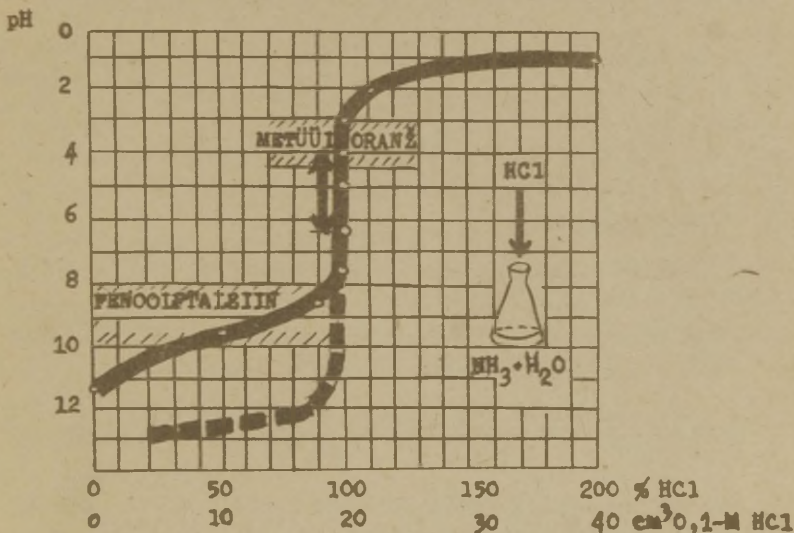
toriks on antud juhul fenoolftaleiin, kuna selle tiitrimisnäitaja ( $pT = 9$ ) asub pH hüppe piirkonnas ja on väga lähedane stöhhiomeetriadomendile ( $pH = 8,87$ ). Metüüloranž muudab oma värvust ammu enne stöhhiomeetriadomendi.

### 3. Nõrga aluse tiitrimine tugeva happega

Tiitrimise käigus moodustuva soola lahus on sel juhul hüdrolüüsi tõttu happelise reaktsiooniga, mistõttu on stöhhiomeetriadomendil  $pH < 7$ . Järelikult tuleb nõrkade aluste tiitrimisel kasutada indikaatoreid, mille tiitrimisnäitaja  $pT < 7$ . Oletame näiteks, et tiitritakse 0,1 M  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -lahust 0,1 M  $\text{HCl}$ -lahusega. Tiitrimiskõver on toodud joonisel 3 (pidev joon). Punktiirjoonega on antud tugeva aluse 0,1 M



lahuse tiitrimiskõver 0,1 M HCl-lahusega. Moodustuva soola  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vesilahus on hüdroolüüsi tõttu happelise reaktsiooniga ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ ). Stõhhiomeetriamoment asub  $\text{pH} = 5,12$  juures ja  $\text{pH}$  hüpe ulatub  $\text{pH}$  väärtuselt 6,24 (aluse liig 0,1 %)  $\text{pH}$  väärtuseni 4 (HCl mõõtelahuse liig 0,1 %). Järelikult satuvad metüüloranži (4) ja metüülpunase (5,5) tiitrimisnäitajad hüppe piirkonda ja annavad tiitrimisel täpseid tulemusi. Nende värvus muutub järsult mõõtelahuse ühe tilga toimetel. Fenoolftaleiini värvus hakkab muutuma, kui lahuses on veel üle 30 % tiitrimata ammoniaaki.



Joon. 3.  $\text{pH}$  muutumine 20 cm<sup>3</sup> 0,1 M  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tiitrimisel 0,1 M HCl-lahusega.

#### 4. Nõrga happe tiitrimine nõrga alusega (ja vastupidi)

ei ole võimalik, kuna tiitrimiskõveral puudub  $\text{pH}$  hüpe. Seetõttu ei esine momenti, mil indikaatori värvus muutuks järsult ühe tilga mõõtelahuse lisamisel.

Niisugune pH hüppe kadumine toimub ka neil juhtudel, kus tiitritakse küll tugeva happe või tugeva alusega, kuid tiitritav aine on väga nõrk elektrolüüt või tema lahus on väga lahjendatud. Kõigil neil juhtudel on täpne tiitrimine võimatu ega leia seetõttu rakendamist.

#### 4.4. PRAKTILISED TÖÖD

##### 4.4.1. VESINIKKLORIIDHAPPE MÕTTELAHUSE VALMISTAMINE

Kuna kontsentreeritud vesinikkloriidhappe ei vasta põhiaine omadustele, siis koosneb töö kolmest etapist: a) ligikaudu 0,1 M HCl-lahuse valmistamine; b) põhiaine ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) täpse kontsentratsiooniga lahuse valmistamine; c) HCl täpse kontsentratsiooni määramine tiitrimisel põhiainelahusega.

Töö ülesanne. Valmistada  $1 \text{ dm}^3 (V_I) \sim 0,1 \text{ M}$  (C) HCl mõttelahust.

a) Arvutada, mitu  $\text{cm}^3 (V)$  konts. soolhapet, mis sisaldab 36 - 38 % HCl ja tihedus on  $1,19 \text{ g/cm}^3$ , tuleb võtta:

$$V = \frac{C \cdot V_I \cdot M(\text{HCl}) \cdot 100}{\% \cdot \rho} = \frac{0,1 \cdot 1 \cdot 36,45 \cdot 100}{36 \cdot 1,19} = 8,5 \text{ cm}^3.$$

Leitud konts. vesinikkloriidhappe ruumala mõõta mõõtemensuuriga, valada kolbi ja lisada teise mõõtemensuuriga destilleeritud vesi. Lahus segada hoolikalt.

b) Arvutada, mitu g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} (m_b)$  tuleb kaaluda  $100 \text{ cm}^3 (V_k) \sim 0,05 \text{ M} (C_b)$  lahuse valmistamiseks, kui booraksi molaarmass on  $381,4 \text{ g/mol}$ :

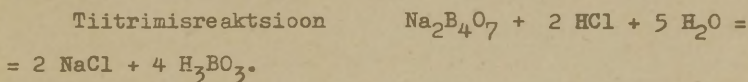
$$m_b = \frac{C_b \cdot V_k \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 381,4}{1000} = 1,907 \text{ g}.$$

Kaaluda tehnilistel kaaludel ligikaudu 1,9 g booraksit (booraks peab olema eelnevalt ümberkristalliseeritud ja põ-

hiaine omadustele vastav)<sup>x</sup>. Võetud kaalutis kaaluda analüütilistel kaaludel täpselt (viga  $\pm 0,0002$  g). Kaalutud aine lahustada 30 - 40 cm<sup>3</sup> vees nõrgalt soojendades ja klaaspulgaga segades. Jahutada lahus toatemperatuurini ja viia kvantitatiivselt üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ning täita destilleeritud veega märgini. Lahus segada hoolikalt ja arvutada täpne kontsentratsioon (4 tüvenumbrit):

$$C_b = \frac{m_b \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot V_k} = \frac{m_b \cdot 1000}{381,4 \cdot 100}$$

c) Bürett loputada happelahusega ja täita sobiva kõrguseni. Soovitav on alustada tiitrimist 0-nivoolt. 100 cm<sup>3</sup> mahuga keeduklaasi pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> booraksilahust (pipett tuleb eelnevalt loputada booraksilahusega) ja lisada 1-2 tilka indikaatori- (metüüloranž) lahust. Lahus omandab kollase värvuse. Tiitrida happelahusega, kuni lahus ühest tilgast hapest muutub o r a n ž i k s. Leida tiitrimiseks kulunud vesinikkloriidhappe ruumala täpsusega  $\pm 0,02$  cm<sup>3</sup>. Korrata tiitrimist seni, kuni saadakse vähemalt kolm kokkulangevat tiitrimistulemust, s.o. ruumalade erinevus ei ületa 0,05 cm<sup>3</sup>. Saadud tulemustest leida aritmeetiline keskmine ja arvutada vesinikkloriidhappe mõõtelahuse täpne kontsentratsioon täpsusega 4 tüvenumbrit.



Reaktsioonivõrrandist on näha, et 1 mool booraksit reageerib 2 mooli vesinikkloriidhappega, järelikult

$$\frac{C_b \cdot V_b}{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2}, \text{ siit } C_{\text{HCl}} = \frac{2 C_b \cdot V_b}{V_{\text{HCl}}}$$

---

<sup>x</sup> Vesilahustes booraks hüdrolyüsib vastavalt võrrandile  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + 4 \text{H}_3\text{BO}_3$ . Seetõttu on booraksilahus aluselise reaktsiooniga ja teda saab tiitrida hapetega.



kus  $C_D$  - booraksilahuse kontsentratsioon.

$V_D$  - tiitrimiseks võetud booraksilahuse ruumala ( $10 \text{ cm}^3$ ),

$V_{HCl}$  - tiitrimiseks kulunud  $HCl$ -lahuse ruumala ( $\text{cm}^3$ ).

$$T_{HCl} = \frac{C_{HCl} \cdot 36,46}{1000},$$

sest  $M(HCl) = 36,46 \text{ g/mol}$ .

#### 4.4.2. NAATRIUMHÜDROKSIIDI MÕÕTELAHUSE VALMISTAMINE

Naatriumhüdroksiid on hügrokoopne aine, samuti reageerib ta õhus leiduva süsihappegaasiga. Seega sisaldab tahke  $NaOH$  alati tunduvas hulgas niiskust ja naatriumkarbonaati, mistõttu ei ole võimalik valmistada  $NaOH$  mõõtelahust täpsest  $NaOH$  kaalutisest. Analüüsi täpsete tulemuste saamiseks ei tohi  $NaOH$  mõõtelahus oluliselt sisaldada  $Na_2CO_3$ . Seetõttu ei valmistata tavaliselt  $NaOH$  mõõtelahust tahkest  $NaOH$ -st (mis sisaldab  $Na_2CO_3$ ), vaid  $NaOH$  küllastatud lahusest (50-%,  $\rho = 1,53 \text{ g/cm}^3$ ). Viimasest  $Na_2CO_3$  sadeneb välja. Vees lahustunud  $CO_2$ -st vabanemiseks tuleb  $NaOH$  mõõtelahuse valmistamiseks kasutatavat vett eelnevalt keeta (vähemalt 15 min.) ja siis kiiresti jahutada. Et vältida õhu  $CO_2$  neeldumist valmistatud  $NaOH$ -lahuses, tuleb kolb hoolikalt sulgeda.

Töö koosneb kolmest etapist: a) ligikaudu 0,1 M  $NaOH$ -lahuse valmistamine; b) põhiaine ( $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ ) täpse kontsentratsiooniga lahuse valmistamine; c)  $NaOH$  täpse kontsentratsiooni määramine tiitrimisel põhiainelahusega.

Töö ülesanne. Valmistada  $1 \text{ dm}^3 (V_I) \sim 0,1 \text{ M}$  (C)  $NaOH$  mõõtelahust, kui  $M(NaOH) = 40,00 \text{ g/mol}$ .

a) Arvutada, mitu  $\text{cm}^3$  50-%  $NaOH$ -lahust (V)  $\rho = 1,53 \text{ g/cm}^3$  tuleb võtta:

$$V = \frac{C \cdot V_I \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 100}{\rho \cdot \%} = \frac{0,1 \cdot 1,40,00 \cdot 100}{1,53 \cdot 50} = 5,2 \text{ cm}^3$$

Leitud NaOH-lahuse ruumala mõõta väikese mõõtemensuuriga, viia kolbi ja lisada teise mõõtemensuuriga äsjakeedetud destilleeritud vesi. Sulgeda kolb ja segada lahus hoolikalt.

b) Arvutada, mitu g põhianet  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , mille molaarmass on 126,0 g/mol, tuleb kaaluda 100 cm<sup>3</sup> ( $V_k$ ) 0,5 M

(C) lahuse valmistamiseks:

$$m_{\text{ob}} = \frac{C \cdot V_k \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 126,0}{1000} = 0,63 \text{ g}.$$

Kaaluda tehnilistel kaaludel ligikaudu 0,63 g oblikhapet. Võetud kaalutis kaaluda analüütilistel kaaludel täpselt (viga  $\pm 0,0002$  g). Kaalutud aine viia kvantitatiivselt üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja täita destilleeritud veega märkini. Kolb sulgeda korkiga ja lahus segada hoolikalt. Arvutada põhianelahuse täpne kontsentratsioon:

$$C = \frac{m_{\text{ob}} \cdot 1000}{126,0 \cdot 100}; \quad m_{\text{ob}} - \text{oblikhappe kaalutis (g)}.$$

c) Bürett loputada NaOH-lahusega ja täita sobiva kõrguseni. 100-cm<sup>3</sup> mahuga keeduklaasi pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> oblikhappelahust (pipett tuleb eelnevalt loputada mõõdetava lahusega) ja lisada 3 - 4 tilka indikaator fenoolftaleiini lahust. Tiitrida NaOH-lahusega, kuni ühest tilgast naatriumhüdrosiidist lahus omandab roosa värvuse. Leida tiitrimiseks kulunud NaOH-lahuse ruumala täpsusega  $\pm 0,02$  cm<sup>3</sup>. Korrata tiitrimist, kuni saadakse vähemalt kolm ühtelangevat tiitrimistulemust (erinevus ei ületa 0,05 cm<sup>3</sup>). Saadud tulemustest leida aritmeetiline keskmine ja arvutada NaOH mõõtelahuse täpne kontsentratsioon (4 tüvenumbrit).

Tiitrimisreaktsioon



Reaktsioonivõrrandist on näha, et 1 mool oblikhapet reageerib 2 mooli naatriumhüdroksiidiga, järelikult

$$\frac{C_{ob} \cdot V_{ob}}{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}} = \frac{1}{2}, \text{ siit}$$

$$C_{NaOH} = \frac{2 C_{ob} \cdot V_{ob}}{V_{NaOH}},$$

kus  $C_{ob}$  - oblikhappelahuse kontsentratsioon,

$V_{ob}$  - tiitrimiseks võetud oblikhappelahuse ruumala,

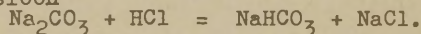
$V_{NaOH}$  - tiitrimiseks kulunud NaOH-lahuse ruumala ( $\text{cm}^3$ )

ja

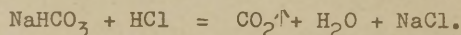
$$T_{NaOH} = \frac{C_{NaOH} \cdot 40,00}{1000}.$$

#### 4.4.3. NAATRIUMHÜDROKSIIDI JA NAATRIUMKARBONAADI MÄÄRAMINE TEHNILISES NAATRIUMHÜDROKSIIDIS

NaOH ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  määramine viiakse läbi tiitrimisel HCl mõõtetelahusega. Määramise teeb võimalikuks asjaolu, et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on kahealuselise happe  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sool. Selle happe dissotsiatsioonikonstandid on erinevad ( $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ). Soola neutraliseerimine toimub kahes jär-  
gus. Peale NaOH neutraliseerimist  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  toimub reaktsioon



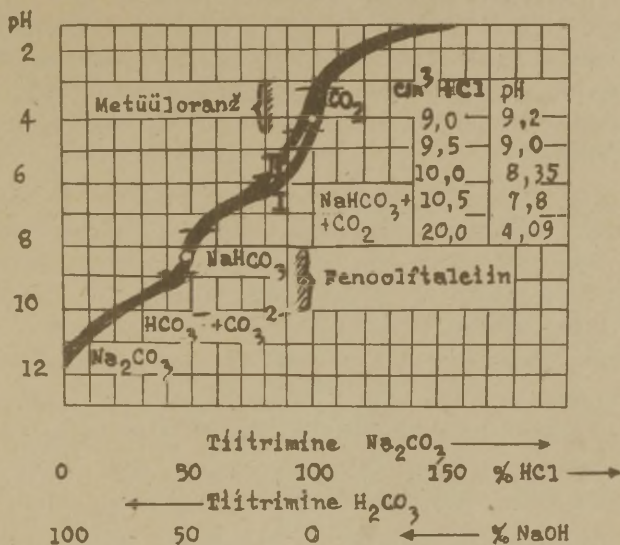
Kui see reaktsioon on praktiliselt lõppenud, hakkab toimuma reaktsioon



Järelikult on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliseerimisel kaks stöhhiomeetriamomenti, kusjuures lahuse pH esimeses stöhhiomeetriapunktis erineb tunduvalt lahuse pH väärtusest teises stöhhiome-



meetriapunktis, sest  $\text{NaHCO}_3$  erineb tugevasti oma happelis-aluselistest omaduste poolest  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -st. Mõlema stõhhiomeet-riamomendi juures esineb ka pH hüpe. Joonisel 4 on toodud pH muutumine naatriumkarbonaadi vesilahuse tiitrimisel  $\text{HCl}$ -



Joon. 4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{CO}_3$  tiitrimiskõverad.

lahusega (vasakult paremale) ja  $\text{H}_2\text{CO}_3$  tiitrimiskõver  $\text{NaOH}$ -lahusega (paremalt vasakule). Nagu näeme, on tiitrimiskõverad praktiliselt kokkulangevad.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  esimene stõhhiomeet-riamoment ( $\text{pH} = 8$ ) asub fenoolftaleiini pöördealas, teine stõhhiomeet-riamoment ( $\text{pH} = 4$ ) vastab aga metüüloranži tiitri-misnäitajale. Järelikult on võimalik neid kaht indikaatorit kasutades teha kindlaks mõlemad stõhhiomeet-riamomendid. Reaktsioonivõrranditest nähtub, et ühe mooli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tiitri-miseks kuni  $\text{NaHCO}_3$ -ni kulub üks mool vesinikkloriidhapet. Niisama palju hapet kulub  $\text{NaHCO}_3$  edasiseks tiitrimiseks sü-sihappeni.  $\text{NaOH}$  tiitrimine toimub praktiliselt täielikult juba fenoolftaleiini juuresolekul (vt. joon. 1), kuna pH hüpe on väga ulatuslik (4 - 10). Järelikult, tiitrides fenool-

ftaleiini juuresolekul, tiitritakse ära kogu NaOH ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kuni  $\text{NaHCO}_3$ -ni. Lisades nüüd samasse lahusesse metüüloranži, tiitritakse  $\text{NaHCO}_3$  kuni  $\text{CO}_2$ -ni. Analüüsi tulemuste põhjal saame kindlaks teha, kui palju HCl kulus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tiitrimiseks ja kui palju NaOH tiitrimiseks. Lihtne on näha, et kui fenoolftaleiini juuresolekul kulus tiitrimiseks  $x \text{ cm}^3$  ja metüüloranži juuresolekul  $y \text{ cm}^3$  HCl-lahust, siis kulus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tiitrimiseks  $2y \text{ cm}^3$  ja NaOH tiitrimiseks  $x - y \text{ cm}^3$  HCl mõõtelahust.

Töö ülesanne. Määrata NaOH ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  protsendiline sisaldus tehnilises naatriumhüdrosiidis. Töö koosneb kahest etapist: a) analüüsitava objekti (tehniline naatriumhüdrosiid) täpse kaalutise võtmine ja b) NaOH ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hulga määramine tiitrimisel HCl mõõtelahusega indikaatorite fenoolftaleiini ja metüüloranži juuresolekul.

a) Arvutada, kui suur kaalutis tehnilist naatriumhüdrosiidi tuleb võtta, kui on kasutada 0,1 M HCl mõõtelahus, 100- $\text{cm}^3$  mõõtekolb ja tiitrimiseks peab kuluma 10 - 20  $\text{cm}^3$  HCl-lahust. Kui võtta aluseks NaOH molaarmass, siis

$$m_{\min} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_k \cdot M(\text{NaOH})}{V_{\text{NaOH}} \cdot 1000} = \frac{0,1 \cdot 10 \cdot 100 \cdot 40,00}{10 \cdot 1000} = 0,4 \text{ g.}$$

Tegelikult kaalutakse rohkem, sest  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  molaarmass on suurem, samuti sisaldab tehniline seebikivi küllalt suurel määral niiskust.

Kaaluda tehnilistel kaaludel 1 g tehnilist naatriumhüdrosiidi. Võetud kaalutis kaaluda analüütilistel kaaludel täpselt. Kaalutud aine viia kvantitatiivselt 100- $\text{cm}^3$  kolbi ( $V_k$ ) ja täita destilleeritud veega kuni kriipsuni. Kolb sulgeda korkiga ja segada hoolikalt kontsentratsioonini tõhtlustumiseni.

b) Bürett loputada vesinikkloriidhappe mõõtelahusega ja täita sobiva kõrguseni. Keeduklaasi mahuga 100  $\text{cm}^3$  pipetteerida 10  $\text{cm}^3$  uuritavat lahust ( $V_k$ ) ja lisada 3 - 4 tilka fenoolftaleiinilahust. Lahus värvub punaseks. Tiitrida HCl

mõõtelahusega, kuni tiitritav lahus muutub ühe HCl-lahuse tilga toimel värvusetuks. Võtta büretilt lugem, lisada tiitritavasse lahusesse 1 - 2 tilka metüüloranžilahust ja tiitrida, kuni lahus värvub ühest HCl-lahuse tilgast roosakaks. Võtta büretilt lugem. Korrata määramisi, kuni saadakse vähemalt kolm ühtelangevat tulemust (erinevus mitte üle  $0,05\text{cm}^3$ ). Saadud tulemustest leida aritmeetiline keskmine ja arvutada NaOH ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  protsendiline sisaldus tehnilises naatriumhüdroksiidis järgmiste seoste alusel:

$$\%_{\text{NaOH}} = \frac{(x - y) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_p \cdot m},$$

kus  $x - y$  - NaOH tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumala ( $\text{cm}^3$ );

$C_{\text{HCl}}$  - HCl-lahuse kontsentratsioon;

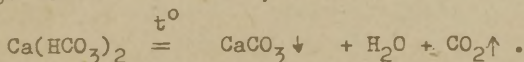
$m$  - tehnilise naatriumhüdroksiidi kaalutis (g);

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2y \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_k \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot V_p \cdot m},$$

kus  $y$  - pool  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumalast ( $\text{cm}^3$ ).

#### 4.4.4. VEE MÖÖDUVA KAREDUSE MÄÄRAMINE

Vee karedus on tingitud sellest, et ta sisaldab lahustuvaid kaltsiumi- ja magneesiumisooli. Mööduv karedus on tingitud kaltsiumi ja magneesiumi vesiniksooladest  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  ja  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Vee keetmisel need soolad lagunevad, tekitades sademe ja karedus kõrvaldub, näit.



Püsiv karedus on tingitud kaltsiumi ja magneesiumi teiste soolade sisaldumisest vees. Püsiv karedus ei ole keetmi-

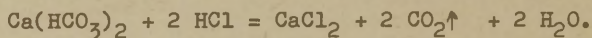


sel kõrvaldatav. Püsiva ja mööduva kareduse summa annab vee üldkareduse.

T ö ö ü l e s a n n e. Määrata kraanivee mööduv karedus.

M ä ä r a m i n e. 300-cm<sup>3</sup> mahuga Erlenmeyeri kolbi pipeteerida 100 cm<sup>3</sup> (V<sub>p</sub>) kraanivett, lisada 2 - 3 tilka metüüloranži ja tiitrida HCl määrtelahusega. Korrata tiitrimist veel 2 - 3 korda ja võtta üksteisele lähedastest tulemustest aritmeetiline keskmine.

Tiitrimisreaktsioon



Vee mööduvat karedust iseloomustab 1 dm<sup>3</sup> vees lahustunud Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ja Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> millimoolide arv. Viimane on arvutatav:

$$x = \frac{1000 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{2 \cdot V_p} \text{ (mmol/dm}^3\text{)},$$

kus V<sub>HCl</sub> - 100 cm<sup>3</sup> kraanivee tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumala (cm<sup>3</sup>),

C<sub>HCl</sub> - HCl-lahuse kontsentratsioon.

#### 4.4.5. NAATRIUMHÜDROKSIIDI MÄÄRAMINE

T ö ö ü l e s a n n e. Määrata NaOH mass uuritavas lahuses.

M ä ä r a m i n e. Viia kolvis olev NaOH-lahus leetri ja klaaspulga abil kadudeta üle 100-cm<sup>3</sup> määrtokolbi. Pärast lahuse üleviimist loputada hoolikalt (7 - 8 korda) väikeste hulkade destilleeritud veega ning lisada pesuvesi kolvis olevale lahusele (samuti ilma kadudeta!). Täita määrtokolb täpselt märgini, sulgeda korgiga ja segada väga hoolikalt kuni kontsentratsiooni ühtlustumiseni. Loputada büretti 2 - 3 korda HCl määrtelahuse väikeste hulkadega (3 - 5 cm<sup>3</sup>) ja täita bürett määrtelahusega sobiva kõrguseni.

Järgnevalt loputada pipetti 2 - 3 korda väikeste hulkade mõõdetava NaOH-lahusega (3 - 5 cm<sup>3</sup>). Märga pipetti mitte viia mõõtekolbi, vaid kallata lahust eraldi keeduklaasi. Mõõtekolvist võib mõõta pipeti abil lahust ainult loputatud pipetiga. Pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> NaOH-lahust ja kanda see 100-cm<sup>3</sup> keeduklaasi, kuhu lisada 1 tilk metüüloranžilahust. Lahus omandab kollase värvuse. Tiitrida seni, kuni ühest tilgast HCl-lahusest värvub tiitritav lahus oranžiks. Tiitrimise lõpul lisada HCl-lahust aeglaselt, et vältida järeljooksuviga. Leida tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumala täpsusega ± 0,02-0,03 cm<sup>3</sup>. Korrata tiitrimist, kuni saadakse vähemalt kolm ühtivat tulemust, (erinevus ei ületa 0,05 cm<sup>3</sup>). Tulemustest leida aritmeetiline keskmine ja arvutada lahuses olnud NaOH mass täpsusega 4 tüvenumbrit.

Tiitrimisreaktsioon:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Võrrandist nähtub, et 1 mool NaOH reageerib 1 mooli HCl-ga:

$$m = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V_k \cdot M}{V_{\text{NaOH}} \cdot 1000} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 100 \cdot 40,00}{10 \cdot 1000} \text{ (g)},$$

kus  $V_{\text{HCl}}$  - tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumala (cm<sup>3</sup>);

$C_{\text{HCl}}$  - HCl-lahuse kontsentratsioon;

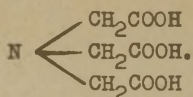
$V_{\text{NaOH}}$  - tiitritava NaOH-lahuse ruumala (10 cm<sup>3</sup>).

$V_k$  - mõõtekolvi ruumala, milles valmistati NaOH-lahus (100 cm<sup>3</sup>).

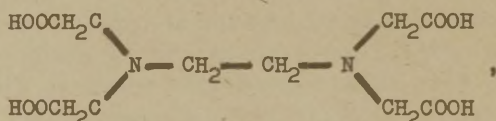
## 5. KOMPLEKSONOMEETRIA

### 5.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

Kompleksonomeetria on tiitrimetria meetod, mis põhineb püüvate vees hästi lahustuvate sisekompleksühendite (kompleksonaatide) moodustumisel metallide katioonide ja kompleksoonide vahel. Kompleksoonid on aminopolükarboksüülhapped ja nende soolad. Lihtsamaks kompleksooniks on nitrilotrietaanhape ehk kompleksoon I:

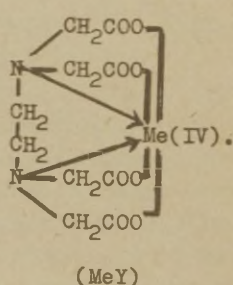
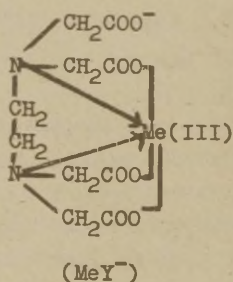
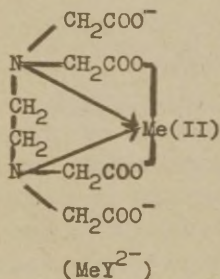


Suure praktilise tähtsuse on omandanud neljaaluseline etüleendiamiintetraetaanhape (kompleksoon II):



(mida lühendatult tähistatakse  $\text{H}_4\text{Y-na}$ ). Eriti palju on kasutatud tema dinaatriumsoola ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) ehk kompleksoon III. Viimane on vees hästi lahustuv.

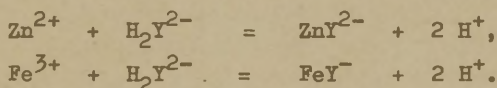
Kompleksoonid sisaldavad kahte erinevat funktsionaalset rühma (karboksüülrühma - COOH ja amiinset lämmastikku). Kumbagi rühma võib ühes molekulis olla mitu. Reageerimisel raskemetallide või leelismuldmetallide katioonidega asenduvad kompleksoonides karboksüülrühma vesinikud. Amiinse lämmastikuga tekib metalliioonil koordinatiivne side. Ligandi polüdentantsuse tõttu liidab üks kompleksoon III molekul endaga tavaliselt ühe metalliiooni: tekivad 1:1 tüüpi kompleksid. Me(II), Me(III) ja Me(IV) korral moodustuvate komplekside ehitust võib lihtsustatult kirjeldada järgmiselt:





Komplekside ruumilist struktuuri toodud skeemid ei peegelda. Metallioonide seondumine mitmesse viie- või kuuelülilisse tsüklisse annab kompleksidele suure püsivuse. Kompleksimoodustaja oksüdatsioonilaste suurenemisega tsüklite arv kasvab.

Kompleksonaatide moodustumise täielikkus oleneb lahuse happesusest. Ligandina esinev  $Y^{4-}$  tekib nõrga happe  $H_4Y$  astmelisel dissotsiatsioonil. Massitoimeseadust rakendades ilmneb, et lahuse  $H^+$ -ioonide kontsentratsiooni suurenemine muudab kompleksimoodustumisprotsessi ebatäielikumaks. Ainult õige pH väärtuse korral on ligandide kontsentratsioon küllaldane komplekside kvantitatiivseks moodustamiseks. Kompleksimoodustumisprotsessiga kaasneb lahuse pH väärtuse vähenemine:



Komplekside tekkeks sobiva happesuse loomiseks ja pH säilitamiseks kogu tiitrimise ajaks kasutatakse kompleksonomeetrias puhverlahuseid. Mida püsivam on tekkiv kompleks, seda happelisemas lahuses on võimalik määrata läbi viia.

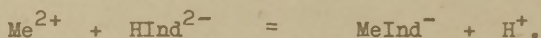
## 5.2. KOMPLEKSONOMETRIAS KASUTATAVAD INDIKAATORID

Kompleksonomeetrilise tiitrimise käigus väheneb lahuses pidevalt metallioonide kontsentratsioon ja suureneb kompleksonaadi hulk. Seepärast sobivad stöhhiomeetriamomendi fikseerimiseks ained, mille värvus oleneb metallioonide kontsentratsioonist lahuses. Selliste omadustega on orgaanilised värvained, nn. metalloindikaatorid. Viimased moodustavad katioonidega värvilisi sisekompleksühendeid. Ka indikaatorkompleksi püsivus oleneb lahuse happesusest.

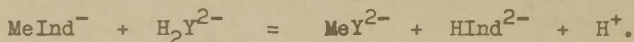
Indikaatori valikul lähtutakse järg-

mistest nõuetest. 1) Indikaatori ja metalliiooni vahel moodustuva kompleksi värvus peab erinevama indikaatori värvusest. 2) Indikaatoriga moodustuv kompleks peab olema vähem püsiv vastava kompleksonaadi püsivusest. 3) Lahuse pH peab võimaldama moodustada komplekse nii indikaatori kui kompleksoon III-ga. 4) Lahuse värvuse muutus stöhhiomeetriamomendil peab olema selgesti märgatav.

Kompleksonomeetriline tiitrimine toimub seega järgmiselt. Kindla happesusega lahusesse viiakse väike kogus metallindikaatorit. Tekib indikaatorkompleks, näiteks



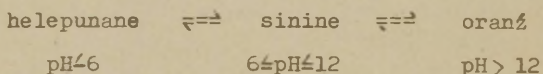
Lahusel tekib värvus ( $\text{MeInd}^{-}$  ja  $\text{HInd}^{2-}$  segavärvus). Saadud lahuse tiitrimisel kompleksoon III lahusega indikaatorkompleksi värvus nõrgeneb, kuna ta koostisesse kuulunud metalliioonid seotakse kompleksoon III poolt püsivamasse kompleksi



Stöhhiomeetriamomendi saabumisel kaob lahusest indikaatorkompleksi värvus. Lahus omandab vaba indikaatori värvuse (kui  $\text{MeY}^{2-}$  on värvusetu) või  $\text{MeY}^{2-}$  ja vaba indikaatori segavärvuse (kui  $\text{MeY}^{2-}$  on värviline).

Tähtsamad kompleksonomeetria indikaatorid on erikroommust T (ET-00), mureksiid, metüülümoolsinine jt.

Erikroommust on kolmealuseline hape ja võib olerevalt keskkonna happesusest anda lahusele kolm erinevat värvust:



Indikaator moodustab katioonidega pH 7-11 juures helepunase värvusega komplekse. Erikroommust leiab ulatus-

likku kasutamist vee üldkareduse, Ca, Mg, Zn, Cd jt. elementide kvantitatiivsel määramisel. Tagasitiitrimismeetodil saab selle indikaatori abil määrata veel Hg, Pb jt. Eriokroommuse ta kui indikaatori puuduseks on asjaolu, et sellised väga laialt levinenud elemendid nagu raud, vask, alumiinium, nikkel, koobalt jt. moodustavad indikaatoriga püsivamaid komplekse kui kompleksoon III, mistõttu **stõhiomeetria** momendi saabumisel ei toimu lahuses värvuse muutust.

Mureksiid vñib anda lahusele kolm värvust:

punakasvioletne $\rightleftharpoons$	violetne $\rightleftharpoons$	sinakasvioletne.
pH < 9	pH $\leq$ 9.410	pH > 11

Mureksiidi kasutatakse kaltsiumi, nikli, vase ja koobalti määramiseks. Kollase värvusega indikaatorkompleksid moodustuvad leeliselistes lahustes.

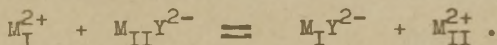
Metallindikaatorid on vesilahustena ebapüsivad, seetõttu kasutatakse neid tavaliselt segatuna naatrium- või kaaliumkloriidiga (suhtes 1 : 100 või 1 : 200).

### 5.3. TIITRIMISVÕTTED KOMPLEKSONOMEETRIAS

Kompleksonomeetrilisel tiitrimisel kasutatakse mitmeid tiitrimisvõtteid. Juhul, kui puudub sobiv indikaator otseks määramiseks või analüüsitav aine ei võimalda luua määramiseks sobivaid tingimusi (näiteks pH), kasutatakse tagasitiitrimist või asendusmeetodit.

Tagasitiitrimisel pipeteeritakse analüüsitava aine täpselt mõõdetud ruumalale kindel ruumala täpse kontsentratsiooniga kompleksoon III lahust arvestusega, et kompleksonaadi moodustumise järel jääks lahusesse kompleksoon III liig. Viimane tiitritakse tagasi mingi raskemetallisoola täpse kontsentratsiooniga lahusega.

Asendusmeetod põhineb vahetusreaktsioonil





Praktilisel määramisel pipeteeritakse määratava soola ( $M_I^{2+}$ ) lahusesse mingi teise metalli kompleksonaadi täpse kontsentratsiooniga lahust ( $M_{II}Y^{2-}$ , väga sageli  $MgY^{2-}$ ,  $MnY^{2-}$ ). Lisatava kompleksonaadi püsivus peab olema väiksem määratava metalli kompleksonaadi püsivusest. Vahetuse tulemusena lahusesse tõrjutud  $M_{II}^{2+}$ -ioonide kontsentratsioon määratakse kompleksoon III-ga tiitrimisel.

Kaudset määramist kasutatakse juhul, kui määratavad ioonid ei reageeri kompleksoon III-ga (anioonid, leelismetallid). Kaudsel määramisel sadestatakse määratavad ioonid mõnda kompleksonaati moodustava metallisoolalahusega. Sade filtreeritakse, pestakse ja lahustatakse. Lahuses sisalduvate raskemetalliioonide kontsentratsioon määratakse tiitrimisel kompleksoon III abil. Nii näiteks kasutatakse  $WO_4^{2-}$  kvantitatiivseks määramiseks sadestamist  $PbWO_4$ -na,  $Na^+$  määramiseks - sadestamist  $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ -na jt. Pärast sademete lahustamist tiitritakse kompleksonomeetriselt plii (II) esimesel juhul ja uraan(VI) - teisel juhul.

## 5.4. PRAKTILISED TÖÖD

### 5.4.1. KOMPLEKSOON III MÕTTELAHUSE VALMISTAMINE

Müügilolev kompleksoon III võib olla suhteliselt kõrge puhtusastmega ja ta koostis võib vastata valemile  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  ( $M = 372,3$  g/mol). Seismisel kaotab reaktiiv aga osaliselt kristallisatsioonivett. Aine suure pinna tõttu võib ta sisaldada ka märgatavates kogustes adsorbeerunud niiskust. Seepärast ei ole eeltöötlemata kompleksoon III pähine.

Kompleksonomeetria pähine tekitab on analüütiliselt puhtad metallid (Zn, Fe jt.), nende oksiidid ( $ZnO$ ,  $CaO$  jt.) ja soolad ( $ZnSO_4$ ,  $MgSO_4$  jt.).

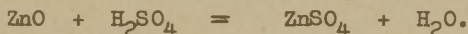
Töö ülesanne. Valmistada  $1 dm^3$  täpse kontsentratsiooniga kompleksoon III mõttelehust (soovitav  $0,05 M$ ).

#### Määramine

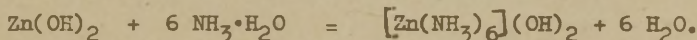
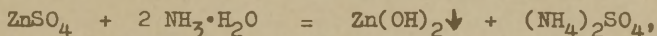
a)  $\sim 0,05 M$  kompleksoon III lahuse

valmistamine. 1 dm<sup>3</sup> ligikaudu 0,05 M kompleksoon III lahuse valmistamisel kaaluda tehnilistel kaaludel 18 - 19 g (m = 0,05 · 372,3 g) tahket kompleksoon III ning lahustada umbes 1 dm<sup>3</sup> destilleeritud vees. Lahuse täpse kontsentratsiooni ja tiitri määramiseks tiitrida valmistatud lahusega põhilainelahust.

b) Põhiainelahuse valmistamine. 100 cm<sup>3</sup> ligikaudu 0,07 M ZnSO<sub>4</sub>-lahuse valmistamiseks kaaluda tehnilistel kaaludel umbes 0,57 g ZnO (M = 81,38, m = 0,07 · 0,1 · 81,38 g). Võetud kaalutise suurus leida analüütilistel kaaludel täpselt (viga ± 0,0002 g). Kaalutud aine lahustada väikeses ruumalas 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuses (suurt liiga vältida). Toimub reaktsioon



Lahus kanda kvantitatiivselt 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi. Klaasi pesta 7 - 8 korda väikeste koguste destilleeritud veega. Pesuveed kanda mõõtekolbi. Kolvis oleva lahuse ruumala viia seejuures umbes 70 cm<sup>3</sup>-ni. Lahuses olev H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liig neutraliseerida 2 M NH<sub>3</sub>-lahusega ja jätkata ammoniaagilahuse lisamist seni, kuni eraldunud Zn(OH)<sub>2</sub> sade on täielikult lahustunud. Toimused reaktsioonid:



Viimase reaktsiooni tulemusena moodustub vees hästi lahustuv tsinkammiinkompleks. Pärast seda viia kolvis oleva lahuse ruumala destilleeritud veega täpselt kriipsuni. Kolb sulgeda korgiga ja lahust segada hoolikalt kontsentratsiooni ühtlustumiseni. Valmistatud põhilainelahuse täpne kontsentratsioon arvutada:

$$c_{\text{ZnSO}_4} = \frac{m_{\text{ZnO}} \cdot 1000}{M(\text{ZnO}) \cdot 100} = \frac{10 m_{\text{ZnO}}}{81,38},$$

kus  $m_{\text{ZnO}}$  - lahuse valmistamiseks võetud ZnO täpne kaalutis (g). Molaarse kontsentratsiooni arvutamisel leida 4 tüvenumbrit.

c) Tiitrimine. Bürett loputada kompleksoon III lahusega ja täita sobiva kõrguseni. 300-cm<sup>3</sup> Er-lenmayeri kolbi pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> ZnSO<sub>4</sub>-lahust, lisada mõõtesilindriga 50 cm<sup>3</sup> destilleeritud vett, 5 cm<sup>3</sup> ammooniumpuhverlahust (pH 9-10) ja mikrospaatli abil veidi indikaatorit ET-OO. Lahus omandab punase värvuse (Zn<sup>2+</sup> kompleks indikaatoriga). Lahust tiitrida kompleksoon III lahusega sinise värvuse püsijäämiseni (vaba indikaatori värvus, kuna ZnY<sup>2-</sup> on antud juhul värvusetu), Stõhhiomeetriamomendi saabumisel kontrollida pH 9-10 säilimist. Kui tiitrimise käigus on pH vähenenud, suurendada lisatava puhvri hulka. Kokkulangevatest tiitrimistulemustest (erinevus mitte üle 0,03 cm<sup>3</sup>) lähtudes arvutada valmistatud kompleksoon III lahuse täpne kontsentratsioon (C<sub>k</sub>) ja tiiter, kuna

$$\frac{C_{\text{ZnSO}_4} \cdot V_{\text{ZnSO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}} = \frac{1}{T} \quad T = \frac{C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{1000}$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida neli tüvenumbrit.

#### 5.4.2. KRAANIVEE ÜLDKAREDUSE MÄÄRAMINE

Kompleksoon III reageerib kõigi vees lahustunud raskeja leelismuldmetallide ioonidega, eristamata neid aniooni järgi. Seepärast saab kompleksomeetriselt määrata vee üldkaredust. Indikaatorina kasutatakse ET-OO. Määramiseks vajalikud tingimused ja värvuse muutused on samasugused nagu eelmises töös.

Töö ülesanne. Määrata kraanivee üldkaredus.

Määramine. Tiitrimisnõusse pipeteerida 100 cm<sup>3</sup> kraanivett, lisada 2 cm<sup>3</sup> ammooniumpuhverlahust (pH 9-10), väike kogus indikaatorit ET-OO. Tekkivad indikaatorikompleksid värvivad lahuse punakasvioletseks. Büretis oleva täpse



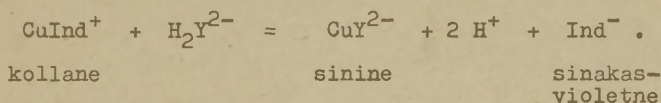
kontsentratsiooniga kompleksoon III lahusega tiitrida kraanivett sinise värvuse püsijäämiseni (vaba indikaatori värvus pH 9-10 juures,  $\text{CaY}^{2-}$  ja  $\text{MgY}^{2-}$  on värvusetud). Kokkulangevate tiitrimistulemuste põhjal arvutada tiitrimiseks kulunud kompleksoon III lahuse keskmine ruumala ( $V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$ ) ja kraanivee üldkaredus:

$$X = \frac{1000}{V_{\text{pipett}}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$$

Vee üldkaredus väljendab 1 dm<sup>3</sup> vee tiitrimiseks kulunud kompleksoon III millimoolide arvu. Arvuliselt sama suur on ka 1 dm<sup>3</sup>-s kraanivees sisalduvate karedust põhjustavate soolade millimoolide hulk.

#### 5.4.3. VASK(II) SISALDUSE MÄÄRAMINE

Cu(II)-ioonid moodustavad kompleksoon III-ga sinise värvusega kompleksonaadi  $\text{CuY}^{2-}$ . Määramisel kasutatakse indikaatorina mureksiidi. Tiitrimisel toimub reaktsioon



Õige happesuse (pH 8) korral toimub stõhhiomeetriamomendil järsk värvuse muutus: kollakasroheline lahus muutub violetseks. Cu(II) määramisel ei ole kasutada sobivat puhverlahust. Tiitritava lahuse pH reguleeritakse nõutava väärtuseni vahetult enne stõhhiomeetriamomendi saabumist 2 M  $\text{NH}_3$ -lahust kasutades. Happe neutraliseerimine tiitrimise algul võib põhjustada püsivate, vees hästi lahustuvate ammiinkomplekside  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  (kus  $n = 1-4$ ) moodustumist. Komplekside teke põhjustab ületitiitrimist.

T ö ö ü l e s a n n e. Määrata vask(II)ioonide sisaldus analüüsida antud lahuses.

M ä ä r a m i n e. Analüüsida antud lahusest valmistada täpne ruumala (100 cm<sup>3</sup>) tiitritavat lahust. Selleks

kanda analüüsitav aine kvantitatiivselt 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi (klaaspulka ja lehtrit kasutades). Nõu loputada vähemalt 7-8 korda väikeste portsjonite destilleeritud veega. Iga loputusvesi kanda samuti mõõtekolbi. Seejärel viia lahuse ruumala kolvis täpselt kriipsuni ja segada hoolikalt paari minuti vältel. Valmistatud Cu(II)lahusega loputada pipett (kasutades selleks eri nõu) ja pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> 300-cm<sup>3</sup> Erlenmeyeri kolbi, lisada mõõtesilindriga 100 cm<sup>3</sup> destilleeritud vett lahuse lahjendamiseks, väike kogus mureksiidi segus naatriumkloriidiga ja alustada tiitrimist. Sinise värvusega CuI<sup>2-</sup> ja kollase värvusega CuInd<sup>+</sup> üheaegne esinemine lahuses muudab lahuse tiitrimise käigus järjest rohelisemaks: indikaatorkompleks läheb pidevalt üle kompleksonaadiks. Kuna kompleksonaadi moodustumisega kaasneb ka lahuse pH vähenemine, siis muutub indikaatori värvus - lahuse puhas roheline värvus omandab punaka varjundi. pH 8 saavutamiseks lisada lahusesse tilkhaaval 2 M NH<sub>3</sub>-lahust kuni puhta rohelise värvuse püsimaajäämiseni. Pärast seda jätkata tiitrimist ja pH perioodilist reguleerimist kuni stöhhiomeetriamomendi saabumiseni, mil lahus omandab järsult säravvioletse värvuse. Lahusesse viidud universaalindikaatorpaberi tüki abil kontrollida soovitud pH püsimaajäämist.

Kokkulangevatest tiitrimistulemustest lähtudes arvutada kompleksoon III lahuse keskmine ruumala ( $V_k$ ), vask(II)-ioonide kontsentratsioon ( $C_{Cu}$ ) ja mass (m) analüüsida antud lahuses. Arvutustel kasutada järgmisi sõltuvusi:

$$\frac{C_{Cu} \cdot V_{Cu}}{C_k \cdot V_k} = \frac{1}{1},$$

kus  $C_K$  on kompleksoon III lahuse kontsentratsioon;

$$m = C_{Cu} \cdot V_{kolb} \cdot M(Cu),$$

kus vase molaarmass  $M(Cu) = 63,54 \text{ g/mol}$ ,

$V_{kolb}$  - mõttekolvi ruumala ( $\text{dm}^3$ ).

Kõikidel arvutustel leida neli tüvenumbrit.

## 5.5. KORDAMISKÜSIMUSED

1. Tiitrimetria põhimõte.
2. Ruumalade mõõtmine.
3. Lahuse kontsentratsiooni väljendusviisid: protsendiline ja molaarne kontsentratsioon, tiiter, tiiter määratava aine suhtes.
4. Mõõtelahuste valmistamine.
5. Põhiained, neile esitatavad nõuded.
6. Täpse kontsentratsiooniga lahuse valmistamine põhjainest.
7. Täpse kontsentratsiooniga lahuste valmistamine ainetest, mis ei vasta põhjaine omadustele.
8. Lahuste valmistamine fiksanaalidest.
9. Hape-alustiitrimise põhimõte.
10. Hape-alustiitrimistel kasutatavad indikaatorid, nende valiku põhimõte.
11. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik tugeva happe tiitrimisel tugeva alusega ja vastupidi.
12. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik nõrga happe tiitrimisel tugeva alusega.
13. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik nõrga aluse tiitrimisel tugeva happega.
14. Mida tähendavad mõisted neutraalsusmoment, stõhhiometriamoment, indikaatori pöördeala, tiitrimisnäitaja?
15. Vesinikkloriidhappe mõõtelahuse valmistamine.
16. Naatriumhüdrokksiidi mõõtelahuse valmistamine.



17. Naatriumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadi hulga määramine tehnilises naatriumhüdroksiidis.
18. Vee karedus, selle liigid ja väljendusviis.
19. Vee mööduva kareduse määramine.
20. Kompleksonomeetria olemus.
21. Kompleksooni ja kompleksonaadi määramine.
22. Kompleksonomeetrias kasutatavad indikaatorid, nende kasutamise põhimõtte.
23. Kompleksoon III määramise valmistamine.
24. Vee üldkareduse määramine.
25. Vask(II)ioonide hulga määramine.
26. Tähtsamad põhialused hapete, aluste ja kompleksoon III määramisel.

## 6. REDOKSTIITRIMINE

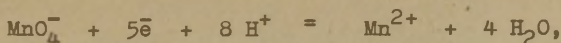
Redoksmetodid põhinevad redoksreaktsioonide kasutamisel. Nimetatud protsessides toimub elektronide ümberjaotamine reaktsioonist osavõtvate ainete vahel. Oksüdeerijad (hapendajad) omastavad elektrone ja ise redutseeruvad. Redutseerijad (taandajad) on ained, mis loovutavad elektrone. Oksüdeerijad ja redutseerijad erinevad üksteisest toime tugevuse poolest.

Ainete redoksomadusi iseloomustab redokspotentsiaali ( $E$ ) väärtus

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}},$$

kus  $E_0$  - antud redokspaari normaalredokspotentsiaal,  
 $n$  - üleantud elektronide arv.

Mida suurem on  $E$  arvuline väärtus, seda tugevamad oksüdeerivad omadused ilmnevad antud süsteemi kuuluval oksüdeerijal. Kui redoksprotsessis osalevad  $H^+$ -ioonid, siis oleneb süsteemi redokspotentsiaali väärtus ka keskkonna happesusest. Näiteks:



$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Seetõttu on hapnikku sisaldavad anioonid ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) happelistes lahustes tugevamad oksüdeerijad kui neutraalsetes või leeliselistes lahustes. Redokspotentsiaali väärtusi teades on võimalik hinnata protsesside võimalikkust.

Oksüdeerijad ja redutseerijad reageerivad alati sellistes kaalulistest suhetes, et oksüdeerija poolt liidetud elektronide arv võrdub redutseerija poolt loovutatud elektronide arvuga.

Süsteemi redoksomadused olenevad ka oksüdeerija ja redutseerija kontsentratsioonist (täpsemalt nende aktiivsusest) lahuses. Kõik kõrvalprotsessid, mis muudavad oksüdeeritud või redutseeritud vormide kontsentratsiooni, avaldavad mõju süsteemi redoksomadustele. Nii näiteks tugevnevad keskkonna redutseerivad omadused oksüdeerija üleviimisel vähedissotsieeruvaks ühendiks (kompleks, sade). Redutseeritud vormide väljasadestamisel või kompleksiviimisel tugevnevad lahuse oksüdeerivad omadused. Neid seaduspärasusi kasutatakse redoksprotsesside suunamiseks ja määramise selektiivsuse suurendamiseks.

Redoksreaktsioonid on kasutatavad ainult siis, kui nad kulgevad küllalt kiiresti ja lähevad lõpuni. Sageli pole need tingimused täidetud. Erinevalt neutralisatsioonireaktsioonist muutub redoksprotsessi kiirus ajas. Aeglaselt kulgevate protsesside kiirendamiseks kasutatakse lahuste soojendamist. Nii saab oksalaate permanganatomeetriselt määrata kuumades lahustes. Kõikidel juhtudel pole lahuste soojendamine võimalik, kuna kaasnevad protsessid võivad määramist segada: aine võib oksüdeeruda ( $\text{Fe(II)}$  muutub  $\text{Fe(III)}$ -ks), lenduda ( $\text{I}_2$ ), indikaator võib muutuda vähetundlikuks, lahuses algavad määramist segavad kõrvalprotsessid (segavat iooni siduv kompleks la-

guneb jne). Sellistel juhtudel kasutatakse teisi reaktsiooni kiirendamise võimalusi, nagu näiteks lähteaine kontsentratsiooni suurendamist, lahuse happesuse muutmist. Viimase abil võib muuta ka reaktsiooni suunda. Paljud redoksprotsessid kulgevad üle mitme vaheprodukti. Sellisel juhul määrab reaktsiooni kiiruse kõige aeglasemalt kulgeva protsessi kiirus. Reaktsioonimehhanismi tundes on võimalik leida sobivad tingimused aeglasima protsessi kiirendamiseks.

Redoksmeetodite abil on võimalik määrata paljusid anorgaanilisi ja orgaanilisi aineid. Peale oksüdeerijate ja redutseerijate saab redoksmeetodite abil kaudselt määrata ka elemente, millel puuduvad antud reaktsioonis redoksomadused. Nii on võimalik  $\text{Ca}^{2+}$  kvantitatiivselt määrata oksalaadi kaudu permanganatomeetriselt ja  $\text{Pb}^{2+}$  kromaadi kaudu jodomeetriselt.

Redoksmeetodite kasutamisel muutub lahuses oksüdeeritud ja redutseeritud vormide kontsentratsioon, seega süsteemi redokspotentsiaal. Stõhhiomeetriamomendi saabumisel omandab lahus kindla redokspotentsiaali väärtuse. Viimase saabumist tuleb tiitrimisel muuta märgatavaks. Väga sageli kasutatakse selleks pöörduvad redoksindikaatorid. Need on orgaanilised oksüdeerijad või redutseerijad, mis redutseeruvad või oksüdeeruvad kindla redokspotentsiaali väärtuse juures. Indikaatori oksüdeeritud ja redutseeritud vormide värvused on erinevad. Indikaatori väärtust lähtutakse põhimõttest, et indikaatori värvuse muutust põhjustav redokspotentsiaali väärtus langeks võimalikult hästi kokku stõhhiomeetriamomendile vastava redokspotentsiaali väärtusega. Peale pöörduvate redoksindikaatorite kasutatakse redokstiitrimisel ka teisi stõhhiomeetriamomendi fikseerimise võimalusi: titrandi värvust, teatud ühendite suhtes tundlikke aineid jm.



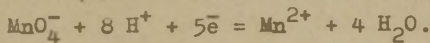
## 6.1. PERMANGANATOMEETRIA

### 6.1.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

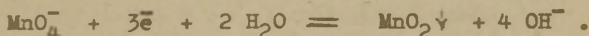
Permanganatomeetria põhineb  $\text{KMnO}_4$  oksüdeerivatel omadustel.  $\text{KMnO}_4$  on tugev oksüdeerija ja reageerib paljude redutseerijatega. Permanganatomeetriat kasutatakse laialdaselt raud(II), nitriti, oksalaadi jt. redutseerijate otseseks määramiseks. Oksüdeerijaid (dikromaat, kloraat, vanadaat jt.) saab määrata tagasitiitrimismeetodil. Asendusmeetodit kasutatakse kergesti oksüdeeruvate ainete (tina(II), vask(I) jt.) määramiseks.

$\text{KMnO}_4$  oksüdeerivad omadused olenevad lahuse happesusest. H a p p e l i s t e s lahustes on  $\text{KMnO}_4$  väga tugev oksüdeerija. Reageerimisel redutseerijatega liidab ta 5 elektroni, muutudes sealjuures  $\text{Mn(II)}$ -iooniks

$$(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}}^0 = 1,52 \text{ V}):$$

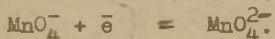


Tiitrimisel n e u t r a a l s e s lahuses nõrgenevad  $\text{KMnO}_4$  oksüdeerivad omadused ( $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 0,57 \text{ V}$ ):



Reaktsiooniproduktina eraldub lahusesse tumepruuni värvusega sade. Viimase reaktsiooni praktilist kasutamist takistab r i d a a s j a o l u s i d: 1) stõhhiomeetriamomendi saabumist (nõrga roosa värvuse püsijäämist) on raske märgata, 2)  $\text{KMnO}_4$  nõrgenenud oksüdeerivate omaduste tõttu ei sobi viimane nõrkade redutseerijate määramiseks.

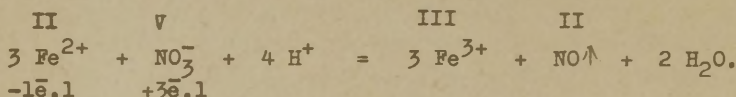
L e e l i s e l i s e s keskkonnas muutub  $\text{KMnO}_4$   $\text{Mn(VI)}$ aniooniks ( $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 = 0,54 \text{ V}$ ):



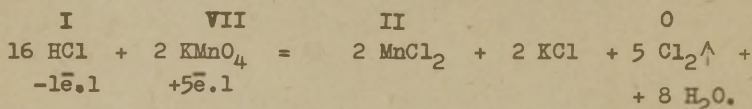
Ainult väga tugevate redutseerijate toimel tekib ka leeliselises keskkonnas  $\text{MnO}_2$ .

Lahuse h a p e s t a m i s e k s kasutatakse per-

manganatomeetrias väävelhapet. Lahjendatud väävelhappel puuduvad oksüdeerivad omadused. Väävelhappe kasutamisest loobutakse ainult juhtudel, kui analüüsi käigus moodustuvad sulfaadid otseselt segavad määramist. Sellistel juhtudel kasutatakse lämmastikhapet. Viimasel ilmnevad aga oksüdeerivad omadused, mistõttu  $\text{HNO}_3$  ei sobi kasutamiseks suhteliselt tugevate redutseerijate määramisel. Näiteks toimuks  $\text{Fe}^{2+}$ -ioonide korral osaline oksüdeerumine lämmastikhappe toimel:



Vesinikkloriidhape ei sobi lahuse hapestamiseks põhjusel, et ta oksüdeerub ise  $\text{KMnO}_4$  toimel:



Viimast reaktsiooni kiirendavad raud(II)soolad.

Permanganatomeetrias ei kasutata i n d i k a a t o r e i d. Titrandilahusel on tugev violetne värvus. Üks liias lisatud  $\text{KMnO}_4$ -lahuse tilk värvib tiitritava lahuse roosaks.

Permanganatomeetria p õ h i a i n e t e k s on oblikhape  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , naatrium- ja ammoniumoksalaat  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , arseen(III)oksiid  $\text{As}_2\text{O}_3$ , kaali-umheksatsüaanoferraat(II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , metalne raud jt.

## 6.1.2. PRAKTILISED TÖÖD

### 6.1.2.1. KAALIUMPERMANGANAADI MÕTELAHUSE VALMISTAMINE

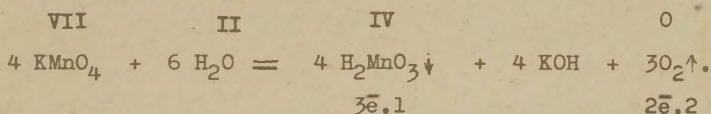
$\text{KMnO}_4$  ei ole põhiaine. Tugeva oksüdeeriva toime tõttu sisaldab tahke sool alati madalama oksüdatsioonistmeganagaaniühendeid.  $\text{KMnO}_4$  reageerib ka vees lahustunud orgaaniliste ainete ja anorgaaniliste redutseerijatega. Selle tulemusel väheneb seismisel  $\text{KMnO}_4$ -lahuse kontsentratsioon. Ni-

metatud põhjustel valmistatakse lahus algul ligikaudselt vajaliku kontsentratsiooniga. Lahuse täpne kontsentratsioon määratakse hiljem põhiaine abil.

T ö ö ü l e s a n n e. Valmistada 1 dm<sup>3</sup> täpse kontsentratsiooniga KMnO<sub>4</sub>-lahust (soovitav 0,01 M).

### M ä ä r a m i n e

a) ~0,01 M KMnO<sub>4</sub>-lahuse valmistamine. 1 dm<sup>3</sup> ligikaudu 0,01 M lahuse valmistamiseks kaaluda tehnilistel kaaludel 2,0 - 2,5 g tahket kaaliumpermanganaati (M = 158,0 g/mol). Kaalutis on veidi suurem arvutuslikult leitud kaalutisest, sest osa ainet kulub hiljem lahuses kulgevatele redoksreaktsioonidele. Vajalik ruumala destilleeritud vett mõõta mõõtesilindriga. Lahustumise kiirendamiseks peenestada kristallid ja lahus jätta nädalaks ajaks seisma. Lahustumise kiirendamiseks võib lahust ka kuumutada keemiseni. Moodustunud sade eraldada filtreerimisel läbi klaasfiltertiigli. Filterpaberi kasutamisel algavad lahuses uued redoksprotsessid. Sade me eraldamine lahusest on vajalik kahel põhjusel: 1) lahuses hõljuv sade segab määramist, 2) MnO<sub>2</sub> ja Mn(II)-ioonid soodustavad KMnO<sub>4</sub> edasist lagunemist:



Ka kirjeldatud viisil valmistatud lahuse kontsentratsioon väheneb seismisel aeglaselt. Lagunemisreaktsiooni kiirendab ka valgus. Seepärast hoitakse KMnO<sub>4</sub>-lahust tumedast klaasist nõus pimedas.

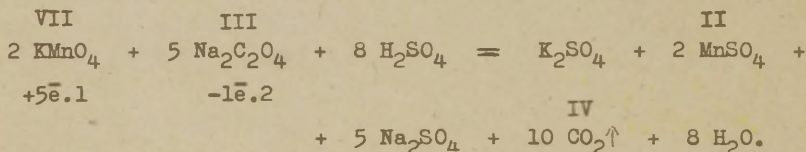
KMnO<sub>4</sub>-lahuse tiiter ja täpne kontsentratsioon määratakse tiitrimisel põhiaine abil.

b) Põhiaine lahuse valmistamine. Pipeteerimismeetodi kasutamisel valmistada 100 cm<sup>3</sup> ~0,025 M Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-lahust (M=134,0 g/mol). Selleks kaaluda ainet analüütilistel kaaludel ligikaudu vajalik kogus (m =



= 0,025. 0,1 . 134,0 g). Praktiliselt võetud kaalutise suurus leida analüütiliste kaalude abil täpselt (viga  $\pm 0,0002$  g). Aine lahustada ja kanda kvantitatiivselt mõõtekolbi. Lahust segada hoolikalt. Põhiainelahuse kontsentratsioon leida arvutuslikult.

c) T i i t r i m i n e. Valmistatud  $\text{KMnO}_4$ -lahuse kontsentratsiooni määramiseks pipeteerida alikvootne ruumala ( $10 \text{ cm}^3$ ) põhiainelahust  $100\text{-cm}^3$  keeduklaasi, hapestada  $10\text{-cm}^3$  1 : 4 lahjendatud  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahusega ja soojendada asbestvõrgul  $70 - 80^\circ \text{C}$ -ni. Lahuse keemahakkamist vältida, sest sellega kaasneb pritsumine ja oblikhappe osaline lagunemine. Kuuma lahust tiitrida büretis oleva  $\text{KMnO}_4$ -lahusega nõrga roosa värvuse püsimaajäämiseni. Tiitrandi tugeva violetse värvuse tõttu tuleb lugem võtta meniskikaare ülemise serva järgi. Lahuse soojendamine on vajalik katalüsaatori ( $\text{MnSO}_4$ ) moodustamiseks. Ka kuuma lahuse tiitrimisel kaob  $\text{KMnO}_4$ -lahuse värvus tiitrimise algul aeglaselt. Hiljem toimub reaktsioon kiiresti ja stõhhiomeetriamomenti on võimalik fikseerida täpselt. Tiitrimisel toimub reaktsioon:



Kokkulangevatest tiitrimistulemustest (erinevus mitte üle  $0,03 - 0,05 \text{ cm}^3$ ) leida  $\text{KMnO}_4$ -lahuse keskmine ruumala, mille põhjal arvutada lahuse täpne kontsentratsioon ja tiiter. Viimasest võrrandist on näha, et

$$\frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{2}{5},$$

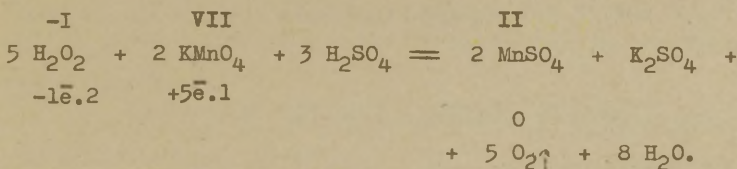
millest saab arvutada  $C_{\text{KMnO}_4}$  ja selle põhjal  $\text{KMnO}_4$ -lahuse tiitri

$$T = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot M(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida 4 tüve-  
numbrit.

#### 6.1.2.2. VESINIKPEROKSIIDISALDUSE MÄÄRAMINE

Happelistes lahustes redutseerib vesinikperoksiid ( $H_2O_2$ ) kaaliumpermanganaati järgmise reaktsiooni järgi:



Reaktsioon toimub toatemperatuuril. Tiitrimise algul on reaktsioon aeglasem.

T ö ö ü l e s a n n e. Määrata vesinikperoksiidi-  
sisaldus analüüsida antud lahuses.

M ä ä r a m i n e. Eelnevalt  $H_2O_2$ -lahusega loputatud  
pipetiga määta  $10 \text{ cm}^3$  määratavat lahust  $100\text{-cm}^3$  mahuga kee-  
duklaasi, lisada määteklaasi abil  $5 - 10 \text{ cm}^3$  külma  $1 : 4$   
lahjendatud  $H_2SO_4$ -lahust ja tiitrida täpse kontsentratsioo-  
niga  $KMnO_4$ -lahusega nõrga roosa värvuse püsijäämiseni.  
Kokkulangevatest tiitrimistulemustest (erinevus mitte üle  
 $0,05 \text{ cm}^3$ ) lähtudes arvutada vesinikperoksiidi kontsentrat-  
sioon ja tiiter:

$$\frac{C_{H_2O_2} \cdot V_{H_2O_2}}{C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}} = \frac{5}{2}, \quad T = \frac{C_{H_2O_2} \cdot M(H_2O_2)}{1000},$$

kus vesinikperoksiidi molaarmass on  $34,00 \text{ g/mol}$ .

Vesinikperoksiidi protsendi määramisel müü-  
gilolevas vesinikperoksiidis tuleb kõigepealt valmistada  
tiitritav lahus. Selleks kaaluda analüütilistel kaaludel

täpne kaalutis müügilolevat vesinikperoksiidi ja kanda see kvantitatiivselt mõõtekolbi. Alikvootset ruumala tiitrida ülalpool kirjeldatud viisil. Tiitrimistulemuste põhjal arvutada  $H_2O_2$  protsendiline sisaldus müügilolevas produktis:

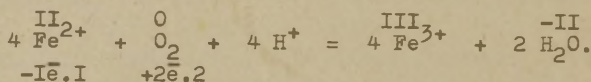
$$\%_{H_2O_2} = \frac{T_{H_2O_2} \cdot V}{m} \cdot 100,$$

kus  $V$  - mõõtekolbi ruumala ( $cm^3$ ),

$m$  - müügiloleva produkti kaalutis (g).

### 6.1.2.3. RAUD(II) SISALDUSE MÄÄRAMINE

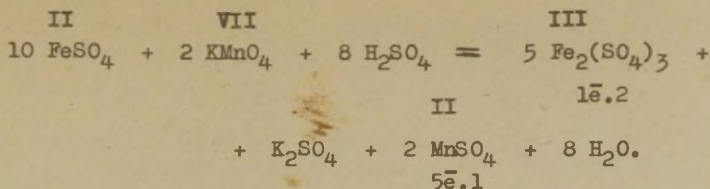
Permanganatomeetria üheks tähtsamaks kasutusala on raud(II) ja raud(III) sisalduste määramine. Raud(II) määratakse otseselt, raud(III) - peale redutseerimist raud(II)-sooladeks. Redutseerijatena kasutatakse metalset tsinki, di-vesiniksulfiidi, tina(II)kloriidi, amalgaame. Reaktsioon  $Fe(II)$  ja  $KMnO_4$  vahel toimub kiiresti juba toatemperatuuril ja läheb lõpuni. Analüüsiks valmistatud  $Fe(II)$ -lahust tuleb tiitrida vahetult peale valmistamist. Vastasel juhul oksüdeerib õhuhapnik raud(II)-soola:



Lahuste soojendamisel oksüdatsioonireaktsioon kiireneb. Raud(II)sooladest oksüdeerub kõige aeglasemalt sulfaat. Väga täpsete tulemuste saamiseks tuleb määramine läbi viia  $CO_2$  atmosfääris.

Raud(II) määramisel toimub järgmine reaktsioon:





Reaktsioonil tekkivate raud(III)soolade kollase värvuse tõttu on olemas ületitrimisoht. Nimetatud vea vältimiseks kasutada lahuse hapestamiseks  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{H}_3\text{PO}_4$  segu. Fosfaatioon seob raud(III)ioonid püsivasse värvustusse kompleksi.

Töö ülesanne. Määrata raud(II)ioonide mass analüüsiks antud lahuses.

Määramine. Kontrolltöös määratakse raud(II) sisaldus pipeteerimismeetodil. Tiitritava lahuse valmistamise käiku on kirjeldatud ptk-s 4.4.5. Pipett loputada valmistatud lahusega eraldi nõus ja pipeteerida määramiseks 10  $\text{cm}^3$  raud(II)-ioonide lahust, lisada 7 - 10  $\text{cm}^3$  hapete segu, milline on saadud värdsete ruumalade 1 : 4 lahjendatud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja kontsentreeritud  $\text{H}_3\text{PO}_4$  segamisel. Tiitrimine lõpetada nõrga roosa värvuse püsijäämisel. Kokkulangevatest tiitrimistulemustest (erinevus mitte üle 0,05  $\text{cm}^3$ ) lähtudes arvutada raud(II) kontsentratsioon ja mass analüüsida antud lahuses:

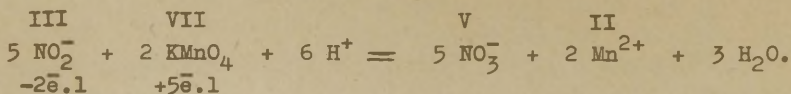
$$\frac{C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}}}{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{5}{1}, \quad T = \frac{C_{\text{Fe}} \cdot M(\text{Fe})}{1000}, \quad m = T \cdot V_{\text{kolb}},$$

kus  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$  ja  $V_{\text{kolb}}$  - kolvi ruumala ( $\text{cm}^3$ ).

Kõikide suuruste arvutamisel leida neli tüvenumbrit.

#### 6.1.2.4. NITRITISISALDUSE MÄÄRAMINE

$\text{NO}_2^-$  oksüdeerub  $\text{KMnO}_4$  toimel väävelhappelises lahuses  $\text{NO}_3^-$ -iooniks:



$\text{HNO}_2$  on kergesti lenduv ja čuhapniku toimetel oksüdeeruv aine. Seepärast pole tema otsene määramine täpne.

Praktikas kasutatakse kahte määramisviisi.

1) Kindel ruumala  $\text{KMnO}_4$  täpse kontsentratsiooniga lahust tiitritakse  $\text{NO}_2^-$ -lahusega violetse värvuse kadumiseni. Meetod pole eriti täpne, kuna madalatel nitriti kontsentratsioonidel kulgeb reaktsioon aeglaselt. Peale selle on olemas võimalus  $\text{HNO}_2$  lendumiseks ja lagunemiseks.

2) Tagasitiitrimismeetod on peamiseks praktilist kasutamist leidnud meetodiks. Määramiskäik on järgmine. Lahuses sisalduvad  $\text{NO}_2^-$ -ioonid oksüdeeritakse  $\text{KMnO}_4$  liia juuresolekul. Viimasele lisatakse omakorda liias oksalaadi- või oblikhappelahust ja viimase liig määratakse  $\text{KMnO}_4$ -lahusega tiitrimisel.

Töö ülesanne. Määrata nitritisaldus analüüsida antud lahuses.

Määramine. 300-cm<sup>3</sup> Erlenmayeri kolbi pipeteerida 25 cm<sup>3</sup> 0,01 M  $\text{KMnO}_4$ -lahust (täpne kontsentratsioon on määratud tiitrimisel), lisada 15 cm<sup>3</sup> 1 : 4 lahjendatud  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahust ja segusse pipeteerida 10 cm<sup>3</sup> määratavat  $\text{NO}_2^-$ -lahust. Kolb sulgeda korkiga, lasta seista 10 - 15 minutit  $\text{NO}_2^-$  täielikuks oksüdeerimiseks.  $\text{KMnO}_4$  liiga sisaldavasse lahusesse pipeteerida 25 cm<sup>3</sup> 0,025 M oksalaadilahust (kontsentratsioon on eelnevalt määratud täpselt). Oksalaadi liig määrata  $\text{KMnO}_4$ -lahusega tiitrimisel (ruumala  $V_b$ ). Titrandi lisamine lõpetada nõrga roosa värvuse püsijäämisel.

Arvutamine.  $\text{KMnO}_4$ -lahust kulus üldse 25 +  $V_b$  cm<sup>3</sup> ehk (25 +  $V_b$ ).  $\text{C}_{\text{KMnO}_4}$  millimooli. Nende toimetel oksüdeeriti kogu nitrit (10.  $\text{C}_{\text{NO}_2^-}$  millimooli) ja oksalaat (25.  $\text{C}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$

millimooli). Vastavatest reaktsioonivõrranditest on näha, et  $\text{KMnO}_4$  millimoolide suhe nii nitriti kui ka oksalaadi millimoolidesse on 2/5. Seega

$$\frac{2}{5} (10 \cdot \text{C}_{\text{NO}_2^-} + 25 \cdot \text{C}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}) = (25 + V_b) \cdot \text{C}_{\text{KMnO}_4}$$

Toodud avaldises on ainsaks tundmatuks  $\text{C}_{\text{NO}_2^-}$ . Kontsentratsioonist lähtudes saab arvutada tiitri:

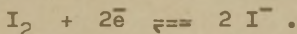
$$T = \frac{\text{C}_{\text{NO}_2^-} \cdot M(\text{NO}_2^-)}{1000} = \frac{\text{C}_{\text{NO}_2^-} \cdot 47,00}{1000}$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida neli tüvenumbrit.

## 6.2. JODOMETRIA

### 6.2.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

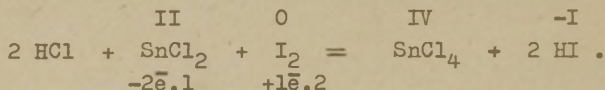
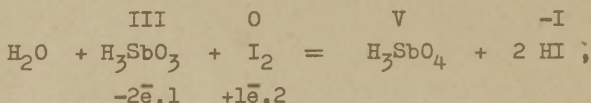
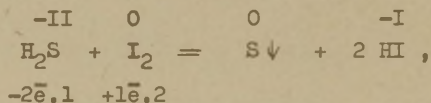
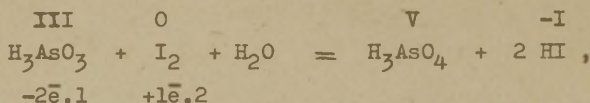
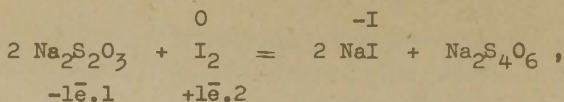
Jodomeetria põhireaktsioon on järgmine:



Elementne jood on väimeline elektrone võtma ainetelt, mis neid kergesti loovutavad. Jodiidioonid aga loovutavad oma elektrone oksüdeerijatele. Kuna  $\text{I}_2$  on keskmise tugevusega oksüdeerija ja jodiidioon - keskmise tugevusega redutseerija ( $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53 \text{ V}$ ), siis saab jodomeetriat kasutada nii oksüdeerijate kui redutseerijate kvantitatiivseks määramiseks. Oksüdeerijate kaudu on võimalik määrata ka mineraalhapete sisaldusi.

Redutseerijate jodomeetriline määramine. Tugevate redutseerijate määramiseks kasutatakse otsest tiitrimist  $\text{I}_2$ -lahusega. Tugevateks redutseerijateks on  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ja nende hapete soolad. Määramisel toimuvad järgmised reaktsioonid:



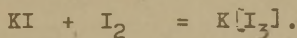


Nõrku ja keskmise tugevusega redutseerijaid saab jodomeetriliselt määrata tagasitiitrimismeetodil. Redutseerijale lisatakse juurde  $\text{I}_2$ -lahust liias. Viimane määratakse  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusega tiitrimisel.

Oksüdeerijate määramiseks kasutatakse asendusmeetodit. Oksüdeerija eraldab KI liiga sisaldavasse lahusesse oksüdeerijale stõhhiomeetrilise koguse vaba joodi. Viimase hulk määratakse  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusega tiitrimisel. Oksüdeerijate määramist asendusmeetodil tingivad mitmed asjaolud.

1) KI-lahust ei saa kasutada titrandina seepärast, et puudub indikaator stõhhiomeetriadomendi ( $\text{I}_2$  eraldumise lõppemise) fikseerimiseks.

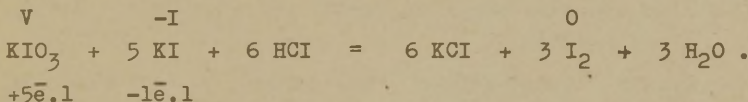
2)  $I_2$  on vees halvasti lahustuv.  $I_2$  lahustuvus suureneb märgatavalt KI juuresolekul lahustuva kompleksi moodustumise tõttu



Seega, et eralduva joodi hulk oleks stõhhiomeetrilises vastavuses oksüdeerija hulgaga, on vaja, et reaktsioonisegu sisaldaks suurt KI l i i g a. Vastasel juhul ei kulge joodi moodustumise reaktsioon lõpuni.

3)  $Na_2S_2O_3$  ei reageeri stõhhiomeetriliselt enamiku oksüdeerijatega. E r a n d i k s on  $I_2$ .

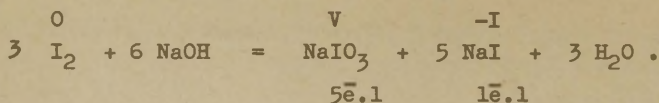
Jodomeetriliselt saab määrata ka m i n e r a a l h a p p e i d. Määramine põhineb reaktsioonil



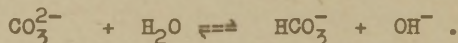
Nagu võrrandist näha, kaovad reaktsiooni käigus  $H^+$ -ioonid lahusest.  $I_2$  tekib  $KIO_3$  ja KI vahel kulgeva reaktsiooni tulemusena. Kumbagi nimetatud reaktiivi lisatakse lahusesse liias. Sellistes tingimustes moodustub  $I_2$  stõhhiomeetriliselt  $H^+$  hulgale.  $I_2$  hulk määratakse  $Na_2S_2O_3$ -lahusega tiitrimisel.

Jodomeetrilised määramised on väga täpsed, kuna jodomeetrias kasutatav i n d i k a a t o r (tärgliselahus) on tundlik  $I_2$  jälgede suhtes. Ühe tilga ( $0,03 \text{ cm}^3$ )  $0,01 \text{ M}$   $I_2$ -lahuse lisamisel  $50 \text{ cm}^3$  destilleeritud vette, millesse on lisatud  $1 \text{ cm}^3$   $0,5\%$  tärgliselahust, värvub lahus sinakasvioletseks. T e m p e r a t u u r i t õustes indikaatori tundlikkus väheneb. Nimetatud põhjustel, samuti ka  $I_2$  lenduvuse tõttu, viiakse jodomeetrilised määramised läbi ainult külmades lahustes. Tärglisesortidest sobib indikaatoriks kõige paremini lahustuv tärglis.

Jodomeetriliste määramiste tulemused olenevad reast f a k t o r e i s t. 1) Jodomeetrilisi määramisi võib läbi viia lahustes, m i l l e p H  $\leq 8$ . Leelisesemates lahustes reageerib  $I_2$  leeliseiga:

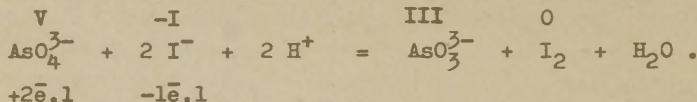


Peale leelismetallide hüdroksiidide segavad määramisi veel väga nõrkade hapete soolad (karbonaadid, silikaadid jt.), kuna viimaste lahustel on hüdroolüüsi tõttu tugevalt leeliselise reaktsioon



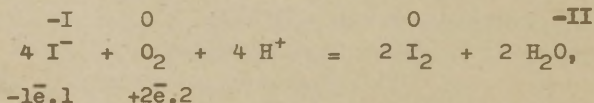
2)  $I_2$  tiitrimisel tuleb tärgliselahust lisada üsna tiitrimise lõpus ( $K[I_3]$  punakaspruun värvus on muutunud kahvatu-kollaseks). Tärglise lisamisel suure kontsentratsiooniga  $I_2$ -lahusesse adsorbeerib tärglis joodi ja põhjustab ületitrimist.

3) Paljud jodomeetrias kasutatavad reaktsioonid on pöörduvad. Seepärast tuleb nende kasutamisel luua tingimusi reaktsiooni kulgemiseks lõpuni. Näitena võib tuua arseeni jodomeetrilise määramise, mis põhineb reaktsioonil



Võrrandist on näha, et arseen(V) kui oksüdeerija määramiseks on vajalik tugevalt happeline lahus. Arsenaat(III) kui reduktsiooni määramisel tuleb viia lahuse happesisaldus võimalikult madalaks - seega pH 8-ni.

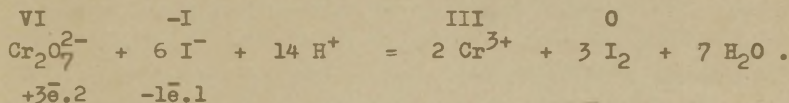
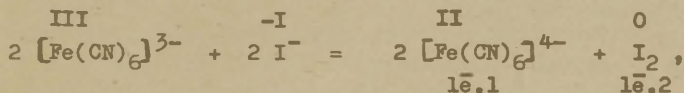
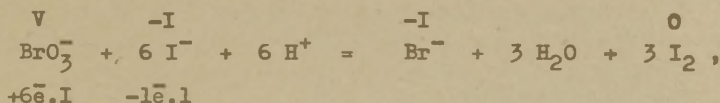
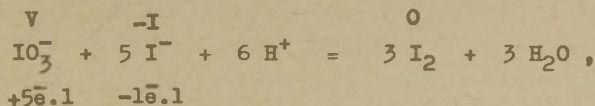
4) Oksüdeerijate määramisel ei toimu redoksprotsessid silmapilkselt.  $I_2$  kvantitatiivseks eraldumiseks peavad lahused eelnevalt seisma 5 - 10 minutit. Kuna õhuhapnik oksüdeerib valguse mõjul  $I^-$ -ioone vabaks joodiks





siis hoitakse  $I_2$  moodustumisreaktsiooni lõpuleviimiseni lahuseid pimedas.

Jodomeetria tähtsamad põhiained on sublimeeritud  $I_2$ , kaaliumjodaat  $KIO_3$ , kaaliumbromaat  $KBrO_3$ , kaaliumheksatsüanoferraat(III)  $K_3[Fe(CN)_6]$ , kaaliumdikromaat  $K_2Cr_2O_7$  jt. Kõik loetletud ained on oksüdeerijad. Reageerimisel KI-lahusega happelises keskkonnas kulgevad järgmised reaktsioonid:



Põhiainena sageli kasutatakse kaaliumdikromaat puhastatakse ümberkristalliseerimisel vesilahusest ja kuivatatakse  $200^\circ C$  juures. Kaaliumdikromaat ja selle lahus on seismisel püsivad. Nimetatud põhiaine puuduseks on mitte eriti hea värvuse muutus stöhhiomeetriamomendil.

## 6.2.2. PRAKTILISED TÖÖD

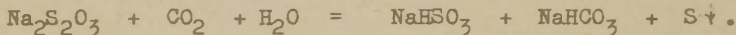
### 6.2.2.1. NAATRIUMTIOSULFAADI MÕTELAHUSE VALMISTAMINE

Naatriumtiosulfaat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 248,2 \text{ g/mol}$ ) pole põhiaine. Seismisel kaotab ta kergesti osa kristallisatsioonivett. Samuti võib ta sisaldada teisi aineid. Seepärast valmistatakse lahus algul ligikaudu soovitud kontsentratsiooniga ja täpne kontsentratsioon määratakse põhiaine abil (tiitrimisel).

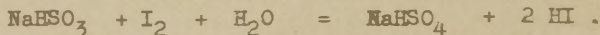
Töö ülesanne. Valmistada  $1 \text{ dm}^3$  täpse kontsentratsiooniga naatriumtiosulfaadilahust (soovitav  $0,02 \text{ M}$ ).

#### Määramine

a)  $\sim 0,02 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahuse valmistamine.  $1 \text{ dm}^3$  ligikaudu  $0,02 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahuse valmistamiseks kaaluda tehnilistel kaaludel umbes  $5 \text{ g}$  ( $m = 0,02 \cdot 248,2 \text{ g}$ ) kristallhüdraati ja kaalutis lahustada ligikaudu  $1 \text{ dm}^3$ -s äsja keedetud ja toatemperatuurini jahutatud destilleeritud vees. Lahusele lisada  $0,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$  ja jätta seisma umbes nädalaks. Lahuse kontsentratsioon muutub seismisel, kuna vees lahustunud süsihappegaas lagundab tiosulfaati:

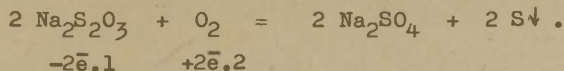


Selle protsessi tulemusena tiosulfaadilahuse kontsentratsioon seismisel näiliselt suureneb. Põhjuseks on  $\text{NaHSO}_3$  teke. Viimane, reageerides  $\text{I}_2$ -ga, loovutab 2 elektroni:



Tiosulfaadi molekul loovutab  $\text{I}_2$  reageerimisel aga ainult 1 elektroni. Süsihappegaasi toimel kulgeva lagunemisreaktsiooni tagasitõrjumiseks lisatakse tiosulfaadilahusesse tahket  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Viimane muudab süsihappe  $\text{NaHCO}_3$ -ks. Tekib puhversüsteem  $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$ , mis säilitab lahuses vajaliku happesuse ( $\text{pH} \sim 8$ ).

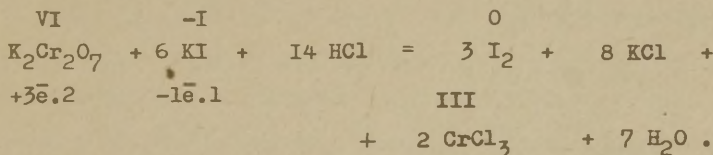
Tiosulfaat on tugev redutseerija ja oksüdeerub aeglaselt  $\text{C h u h a p n i k u}$  toimel:



Tiosulfaadilahuse kontsentratsioon väheneb ka  $\text{t i o - b a k t e r i t e}$  elutegevuse tagajärjel. Bakteritele ebasoodsa elukeskkonna loomiseks lisatakse lahusesse väike kogus mürki ( $\text{HgCl}_2$ ).

b)  $\text{P \u00e7 h i a i n e l a h u s e}$  valmistamine. P\u00e7hiainena kasutada  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $M = 294,2 \text{ g/mol}$ ),  $100 \text{ cm}^3$   $\sim 0,005 \text{ M}$  lahuse valmistamiseks vajalik orienteeriv kogus leida arvutuslikult:  $m = 0,005 \cdot 0,1 \cdot 294,2 \text{ g}$ . Lahuse valmistamiseks v\u00f5etud p\u00e7hiaine kaaluda t\u00e4pselt anal\u00f4\u00fctilistel kaaludel. P\u00e7hiainest t\u00e4pse kontsentratsiooniga lahuse valmistamise k\u00e4ik on kirjeldatud ptk-s 4.4.5. Valmistatud lahuse t\u00e4pse kontsentratsiooni arvutamine on esitatud ptk-s 2.

c)  $\text{T i i t r i m i n e}$ . Valmistatud  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusega loputada b\u00fcrett ja t\u00e4ita sobiva k\u00f5rguseni.  $300\text{-cm}^3$  mahuga Erlenmayeri kolbi pipeteerida  $10 \text{ cm}^3$  p\u00e7hiainelahust, lisada m\u00e4\u00f5tteklaasiga  $7\text{-}10 \text{ cm}^3$   $6 \text{ M HCl}$ -lahust,  $7\text{-}10 \text{ cm}^3$   $10\%$   $\text{KI}$ -lahust. Kolb katta uuriklaasiga ( $\text{I}_2$  lenduvuse v\u00e4ltimiseks) ja j\u00e4tta pimedasse  $5 - 10$  minutiks seisma. Toimub reaktsioon



P\u00e4rast seismist loputada uuriklaas destilleeritud veega ja viia kolvis oleva lahuse ruumala umbes  $100 \text{ cm}^3$ -ni. Lahjendamine on vajalik  $\text{Cr(III)}$ -soolade v\u00e4rvuse n\u00f5rgendamiseks. Lahust tiitrida \u00f5lgkollase v\u00e4rvuse saabumiseni, lisada juurde  $1 - 2 \text{ cm}^3$  v\u00e4rsket t\u00e4rkliselahust. Tekib  $\text{I}_2$ -t\u00e4rkliskompleks ja lahus muutub tume siniseks. Tiitrimine lõpetada n\u00f5rga roheka v\u00e4rvuse ilmumisel. V\u00e4l t i d a



ü l e t i i t r i m i s t! Tiitrimise ajal tekibjoodist värvusetu jodiid. Kulgeb järgmine reaktsioon:



Kokkulangevatest tiitrimistulemustest lähtudes arvutada  $Na_2S_2O_3$ -lahuse kontsentratsioon ja tiiter:

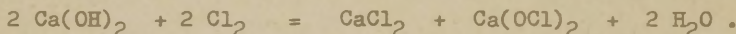
$$\frac{C_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}} = \frac{1}{6} ,$$

$$T = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot M(Na_2S_2O_3)}{1000} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot 158,1}{1000} .$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida neli tüvenumbrit.

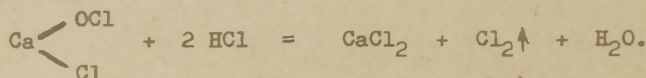
#### 6.2.2.2. AKTIIVSE KLOORI SISALDUSE MÄÄRAMINE KLOORLUBJAS

Kloorlupja saadakse kustutatud lubja reageerimisel klooriga:



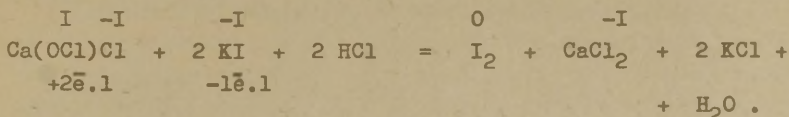
Põhilise osa kloorlubjast moodustavad  $Ca(OCl)_2$  ja  $CaCl_2$ . Preparaadi valemit tähistatakse tinglikult  $Ca(ClO)Cl$  ehk struktuuriselt  $Ca \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \\ OCl \end{smallmatrix}$ . Peale nimetatud ühendite sisaldab kloorlubi veel  $Ca(ClO_3)_2$ ,  $Ca(OH)_2$  jt.

Kloorlubi laguneb seismisel õhuniiskuse ja süsihappegaasi toimel kloori eraldades. Viimastest on tingitud kloorlubja pleegitavad ja desinfitseerivad omadused. Lagunemisreaktsioon kiireneb vesilahustes, eriti aga mineraalhapete juuresolekul:



Happe toimet eralduva kloori hulga järgi hinnatakse kloorlubja kvaliteeti.

Jodomeetiline aktiivse kloori määramine on sisuliselt üks jodomeetiline oksüdeerija määramise juht. Määramine põhineb reaktsioonil



Eraldunud  $\text{I}_2$  hulk oleneb aktiivse kloori sisaldusest ja määratakse tiitrimisel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusega.

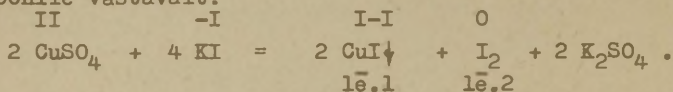
Töö ülesanne. Määrata aktiivse kloori sisaldus kloorlubja suspensioonis.

Määramine. Määramiseks pipeteerida tiitrimisnõusse  $10 \text{ cm}^3$  kloorlubja suspensiooni (vahetult enne pipeteerimist loksutada!), lisada  $7 \text{ cm}^3$  10-% KI-lahust,  $10 \text{ cm}^3$  4 M HCl-lahust ja jätta segu pimedasse 5 - 10 minutiks seisma. Saadud lahust tiitrida täpse kontsentratsiooniga  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusega õlgkollase värvuseni, lisada 1-2  $\text{cm}^3$  värsket tärgliselahust ja tiitrimine lõpetada sinakasvioletse värvuse kadumisel. Kokkulangevatest tiitrimistulemustest lähtudes arvutada aktiivse kloori kontsentratsioon lahuses.

Aktiivse kloori protsendi leidmisel tahkes kloorlubjas on vaja eelnevalt valmistada tiitrimiseks vajalik suspensioon. Selleks lahustada täpne kaalu- t i s kloorlubja mõõtekolvis. Lahus valmistada nii, nagu on kirjeldatud põhiainelahuste korral (ptk. 4.4.5.). Suspensiooni tiitrida ülalpool kirjeldatud viisil. Tiitrimistulemuste põhjal arvutada aktiivse kloori protsent tahkes kloorlubjas.

### 6.2.2.3. VASK(II) SISALDUSE MÄÄRAMINE

Vask(II)soolad reageerivad jodiidiga järgmisele reaktsioonile vastavalt:



Eraldunud  $\text{I}_2$  tiitrimisel naatriumtiosulfaadilahusega saab arvutada vask(II)soolade kontsentratsiooni määratavas lahuses.

T ö ö ü l e s a n n e. Määrata vask(II)ioonide sisaldus analüüsida antud lahuses.

M ä ä r a m i n e. Vask(II)soola lahuse valmistamisel hapestada viimane etaanhappega:  $250 \text{ cm}^3$  lahusesse lisada  $15 \text{ cm}^3$  2 M etaanhapet.

$10 \text{ cm}^3$  valmistatud lahust pipeteerida  $300\text{-cm}^3$  koonilisse kolbi, lisada  $10 \text{ cm}^3$  20-% KI-lahust ja lasta reaktsioonisegul seista pimedas 5 min. Seejärel viia lahuse ruumala destilleeritud veega umbes  $100 \text{ cm}^3$ -ni ja eraldunud  $\text{I}_2$  tiitrida täpse kontsentratsiooniga naatriumtiosulfaadilahusega. Indikaator ( $2 \text{ cm}^3$  värsket tärgkliselahust) lisada õlgkollase värvuse saabumisel. Tiitrimine lõpetada  $\text{I}_2$ -tärgklis-kompleksi sinakasvioletse värvuse kadumisel. Kokkulangevatest tiitrimistulemustest lähtudes arvutada tiitritud lahuse kontsentratsioon ja tiiter.  $\text{I}_2$  tekke- ja tiitrimisreaktsioonist lähtudes selgub, et

$$\frac{C_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{1}{1} .$$

Viimasest saab arvutada väärtuse  $C_{\text{Cu}}$  ja selle põhjal tiitri:

$$T = \frac{C_{\text{Cu}} \cdot M(\text{Cu})}{1000} = \frac{C_{\text{Cu}} \cdot 63,54}{1000} .$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida 4 tüvenumbrit.



## 7. SADESTUSTIITRIMINE

### 7.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

Sadestustiitrimise puhul kasutatakse reaktsioone, mille käigus moodustub sade. Sadestusreaktsioone tuntakse palju, kuid kaugeltki kõiki ei ole võimalik kasutada ainete kvantitatiivseks määramiseks. Praktilise väärtusega on ainult sellised reaktsioonid, mille korral on täidetud järgmised tingimused:

- 1) sade on praktiliselt lahustumatu,
- 2) sadenemine toimub kiiresti,
- 3) sadestamisel ei teki üleküllastatud lahuseid,
- 4) stöhhiomeetriamomenti on võimalik fikseerida,
- 5) adsorptsioon ei moonuta märgatavalt tiitrimistulemusi. Kuna adsorptsioon on iseloomulik kõikidele sadestusreaktsioonidele, siis tuleb viimase vea vältimiseks või vähendamiseks tiitrida aeglaselt ja lahust pidevalt segades.

Indikaatorina kasutatakse aineid, mis moodustavad titrandiga kas erineva värvusega sademe või värvilise kompleksühendi.

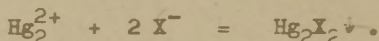
Raskesti lahustuva ühendi kasutamisel indikaatorina peab viimase lahustuvuskorrutis olema suurem määratava iooniga moodustuva sademe lahustuvuskorrutisest. Kuid lahustuvuskorrutiste erinevus peab olema selline, et üks liias lisatud titrandilahuse tilk muudaks märgatavalt lahuse värvust.

Sadestusmeetodi põhiainetena kasutatakse naatrium- ja kaaliumkloriidi. Mõlemad soolad ei sisalda kristallisatsioonivett ja neid on kerge puhastada ümberkristalliseerimisel.

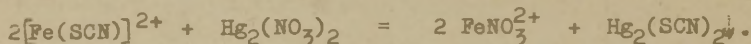
Sadestusmeetodite abil on võimalik kvantitatiivselt määrata paljusid anioone ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) ja katioone ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  jt.).

### 7.1.1. MERKUROMEETRIA OLEMUS

Merkuromeetriat kasutatakse laialdaselt halogeniidide ja tiotsüanaatide sisalduse määramiseks. Määramine põhineb reaktsioonil



Reaktsiooniproduktina moodustub vees halvasti lahustuv valge sade. Indikaatorina kasutatakse sageli raud(III)tiotsüanaatkompleksi  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  Indikaatori toime põhineb sellel, et pärast  $\text{Cl}^-$ -ioonide väljasadestamist tekib lahusesse väike  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ioonide liig, mille tõttu hakkab sadenema indikaatori koostisse kuulunud  $\text{SCN}^-$ -ioon:



Viimase reaktsiooni tulemusena laguneb indikaatorina kasutatav kompleks ja lahus kaotab punase värvuse. Tiitrimise käigus toimub järsk värvuse muutus alles m o e m a sadestusreaktsiooni lõppemisel. Seetõttu on vaja kloriidi tiitrimiseks kulunud elavhõbe(I)nitraadilahuse ruumala leidmiseks läbi viia ka eraldi indikaatorlahuse tiitrimine. Ruumalade vahest leitakse  $\text{Cl}^-$  tiitrimiseks kulunud  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahuse ruumala.

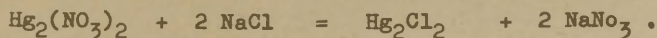
Indikaatorina võib kasutada ka difenüülkarbasooni. Viimane moodustab  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ioonidega sinise värvusega sademe.

#### 7.1.1.1. PRAKTILISED TÖÖD

##### 7.1.1.1.1. ELAVHÕBE(I)NITRAADI MÕTELAHUSE VALMISTAMINE

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ei vasta põhiainetele esitatavatele nõuetele, sest soolas esinev kristallisatsioonivee sisaldus ei ole valemile vastav. Samuti võivad elavhõbe(I)ioonid ( $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ ) oksüdeeruda õhuhapniku toimel  $\text{Hg}^{2+}$ -ioonideks ( $-\text{Hg}-$ ). Nimetatud põhjustel valmistatakse  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahus

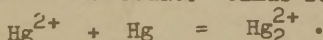
algul ligikaudu vajaliku kontsentratsiooniga. Soola täpne kontsentratsioon määratakse tiitrimisel p̄chiainet kasutades. Määramine p̄chineb reaktsioonil



T ö ö ü l e s a n n e. Valmistada 1 dm<sup>3</sup> täpse kontsentratsiooniga  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahust (soovitav C = 0,025).

#### M ä ä r a m i n e

a) ~ 0,025 M  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  - lahuse valmistamine. 1 dm<sup>3</sup> ligikaudu 0,025 M lahuse valmistamiseks kaaluda tehnilistel kaaludel 14 - 16 g soola ( $M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 561,2 \text{ g/mol}$ ), lahustada 1 dm<sup>3</sup> 0,2 M  $\text{HNO}_3$ -lahuses. Hape on vajalik  $\text{Hg}_2$  hüdroolüüsi tagasitõrjumiseks.  $\text{Hg}^{2+}$  redutseerimiseks  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ioonideks lisada lahusesse veidi metallet elavhõbedat. Toimub reaktsioon



Metalse elavhõbeda liig väldib ka  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ioonide edaspidist moodustumist lahuse säilitamisel.

b) P̄chiainelahuse valmistamine. 100 cm<sup>3</sup> ~ 0,07 M naatriumkloriidilahuse valmistamiseks on vaja kaaluda 0,1 . 0,07 . 58,45 g puhast ja kuiva naatriumkloriidi. Lahuse valmistamist p̄chiainest kirjeldab ptk. 4.4.5. P̄chiainelahuse kontsentratsiooni arvutamine analüütilistel kaaludel kaalutud soola kaalutisest ja mõõtekolvi ruumalast lähtudes on toodud ptk-s 2.

c) T i i t r i m i n e. P̄chiainelahusega loputatud pipetiga mõõta 10 cm<sup>3</sup> kloriidilahust ja lisada juurde indikaatori moodustamiseks 5 tilka 0,05 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -, 1 cm<sup>3</sup> kontseentreeritud  $\text{Fe(III)}$ nitraadilahust ja 1 cm<sup>3</sup> 1 : 1 lahjendatud lämmastikhapet. Lahusesse tekib punase värvusega indikaatorikompleks. Tiitrida aeglaselt, lahust pidevalt segades. Enne stõhhiomeetriamomendi saabumist, kui lahus on muutunud roosaks, oodata veidi enne järgmise tilga juurdelisamist. Kui sade on settinud, on paremini näha sademe kohale jääva lahuse värvust. Lahuse roosa värvuse korral on vaja tiitrimist jätkata. Tiitrida kolme kokkulangeva ruumala saavutamiseni (ruumala  $V_1$ ).



Indikaatori tiitrimiseks kulu-  
 nud  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahuse ruumala määramiseks mõõta keeduklaasi  
 destilleeritud vett. Viimase ruumala võrdub pipeti ruumala  
 ja eelmiseks tiitrimiseks kulunud lahuse ruumala  
 summaga. Lisada juurde 5 tilka  $0,05 \text{ M NH}_4\text{SCN}$ -,  $1 \text{ cm}^3$   
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -lahust ja  $1 \text{ cm}^3$  1 : 1 lahjendatud  $\text{HNO}_3$ -lahust.  
 Tiitrida punase värvuse kadumiseni. Tiitrimist korrata kok-  
 kulangevate tulemuste saamiseni (ruumala  $V_2$ ). Ruumalade va-  
 hest ( $V_1 - V_2$ ) leida kloriidi tiitrimiseks kulunud  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -  
 lahuse ruumala. Tiitrimisandmete põhjal arvutada  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -  
 lahuse täpne kontsentratsioon ja tiiter:

$$\frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}}{C_{\text{Cl}} \cdot V_{\text{Cl}}} = \frac{1}{2},$$

$$T = \frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} = \frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot 525,2}{1000},$$

Tiitri ja kontsentratsiooni arvutamisel leida neli tü-  
 venumbrit.

Klavihõbe ja kõik selle ühendid on väga mürgised. Seepä-  
 rast ei tohi tiitrimis- ega loputuslahuseid kallata valamus-  
 se, vaid j ä ä k i d e n õ u s s e. Samuti jälgida, et  
 töötamise ajal ei satuks lahust töölauale ega kätele.

## 8. VISUAALNE KOLORIMEETRIA

Kolorimeetrilised määramismeetodid põhinevad ainete füü-  
 sikalisel omadusel - selektiivselt neelata teatud lainepik-  
 kusega valgust. Seega kolorimeetrilised määramismeetodid ei  
 võimalda otseselt mõõta aine massi. Mõõdetakse valguse neel-  
 dumist lahuses (värvuse intensiivsust). Viimane on otseselt  
 seotud lahuse kontsentratsiooniga. Valguse neeldumine on pro-  
 portsionaalses sõltuvuses lahuses sisalduva aine kontsent-  
 ratsioonist:

$$\log \frac{I_0}{I_1} = \epsilon c l,$$

- kus  $I_0$  - pealelangeva valgusvoo intensiivsus;
- $I_1$  - lahust läbinud valgusvoo intensiivsus;
- $\epsilon$  - ainet iseloomustav konstant;
- $C$  - valgust neelava aine kontsentratsioon lahuses;
- $l$  - lahusekihi paksus (cm), mida valgusvoog läbib.

Lahuste värvuste intensiivsuste mõõtmise meetodid põhinevad valgusvoo intensiivsuse nõrgenemise määramisel, mis toimub teatud paksusega värvilist ühendit sisaldava lahusekihi läbimisel. On olemas rida meetodeid, kus värviliste lahuste intensiivsust hinnatakse silma järgi. Selliseid meetodeid nimetatakse visuaalseteks. Nimetatud meetodil on võimalik konstateerida ainult intensiivsuste võrdsust või erinevust. Intensiivsuste erinevuse astet ei ole võimalik hinnata. Intensiivsuste võrdsustamiseks muudetakse lahuste kontsentratsiooni, lahusekihi paksust või valgusvoo intensiivsust.

Lahuse kontsentratsiooni muutmiseks kasutatakse järgmisi võtteid: 1) standardseeria koostamist, 2) lahjendusmeetodit, 3) kolorimeetrilist tiitrimist.

Standardseeria koostamiseks valmistatakse rida erineva kontsentratsiooniga lahuseid. Lahuste lõppruumalad ja kihtide kõrgused on võrdsed. Silma järgi võrdlemisel tehakse kindlaks, millise lahuse intensiivsusega ühtib kõige paremini määratava lahuse intensiivsus.

Kolorimeetrilisel tiitrimisel võrdsustatakse uuritava lahuse intensiivsus võrdluslahuse intensiivsusega selliselt, et destilleeritud vett tiitritakse (muude võrdsete tingimuste juures) standardlahusega seni, kuni lahuste intensiivsused võrdsustuvad. Tiitrimiseks kulunud standardlahuse ruumala ja kontsentratsiooni järgi arvutatakse määratava elemendi sisaldus analüüsitavas lahuses.

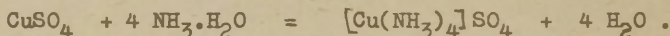
Lahjendusmeetodi kasutamisel valmistatakse kaks lahust - uuritav ja võrdluslahus. Tugevamalt värvunud lahust lahjendatakse seni, kuni mõlema lahuse värvuste intensiivsused võrdsustuvad. Lahusekihtide kõrguste ( $h$ ) ja standardlahuste kontsentratsiooni ( $C_{st}$ ) kaudu leitakse määratava elemendi sisaldus:

$$C_x \cdot h_x = C_{st} \cdot h_{st}.$$

## 8.1. PRAKTILISED TÖÖD

### 8.1.1. VASK(II) SISALDUSE MÄÄRAMINE STANDARDSEERIAMETODIL

Cu(II) sisalduse kolorimeetriline määramine põhineb sinise värvusega vask(II)ammiinkompleksi moodustumisel:



Töö ülesanne. Määrata, mitu mg vask(II)ioone sisaldab analüüsitav lahus.

#### Määramine

a) Standardlahuse valmistamine. Standardseeria koostamiseks valmistada kõigepealt standardlahus, mille 1 cm<sup>3</sup> sisaldaks 1 mg Cu(II)ioone. Selleks kasutada ümberkristalliseeritud CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O ( $M = 249,7$  g/mol). cm<sup>3</sup> soovitud kontsentratsiooniga lahuse valmistamiseks on vaja 100 mg Cu(II)ioone ( $M = 63,54$  g/mol) ehk

$$\frac{100 \cdot 249,7}{63,54} \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}.$$

Aine kaaluda täpselt analüütilistel kaaludel ja viia kvantitatiivselt mõõtekolbi, nagu on kirjeldatud varem (ptk. 4.4.5.). Valmistatud lahuse täpne kontsentratsioon arvutada kaalutisest ja mõõtekolvi ruumalast lähtudes.



b) Standardseeria koostamiseks valmistada ette komplekt (10 tk.) ühte värvi klaasist ja võrdse diameetriga katseklaase. Büretist mõõta igasse katseklaasi erinev ruumala Cu(II) standardlahust. Vaak(II) sisaldus peab jääma vahemikku 0,3–3,0 mg. Teisest büretist lisada igasse katseklaasi võrdne ruumala (5,0 cm<sup>3</sup>) 2 M ammoniaagi vesilahust. Kolmandas büretis oleva destilleeritud veega viia lahuste ruumala 10 cm<sup>3</sup>-ni. Seeria valmistamiseks koostada tabel.

Nr.	Cu(II) ( 1 mg/cm <sup>3</sup> )		2 M NH <sub>3</sub> -lahus cm <sup>3</sup>	vesi cm <sup>3</sup>
	cm <sup>3</sup>	mg		
1.	0,3	0,3	5,0	4,7
2.	0,6	0,6	5,0	4,4
3.	0,9	0,9	5,0	4,1
.....				
10.	3,0	3,0	5,0	2,0

Katseklaasid sulgeda korkiga ja lahused segada. Saadi 10 erineva intensiivsusega sinise värvusega lahust.

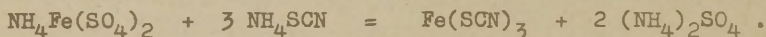
c) Võrdlemine. Kontrolltöö katseklaasi lisada samuti 5 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>-lahust ja lahuse nivoo viia destilleeritud veega standardseeria lahustega samale kõrgusele. Kui katseklaaside diameetrid polnud päris võrdsed (lahuste kõrgused erinevad omavahel veidi), siis viia kontrolltöö lahusekihi kõrgus seeria keskmise kõrguseni. Valgel alusplaadil võrrelda, millise lahuse värvuse intensiivsusega langeb kõige paremini kokku kontrolltöölahuse värvuse intensiivsus. Kuna lahuste ruumalad ja kihtide kõrgused on kõikides katseklaasides võrdsed, siis võib intensiivsuste võrdlemiseks kasutada nii kogu lahusekihti (vaadata ülalt alla) või osa sellest (vaadata küljelt). Esimene viis on eelistatavam väikeste sisalduste, teine - suurte sisalduste määramisel. Lahuste värvinüansside paremaks võrdlemiseks asetada kontrolltöölahus standardseeria kahe kõrvuti jääva

võrdluslahuse vahele. Kui kontrollitöölahuse värvus ei lange täpselt kokku kummagi võrdluslahuse värvusega (jääb nende vahepeale), siis püüda hinnata tegelikku sisaldust intensiivsuste erinevuste kaudu. Kui uuritava lahuse värvus on nõrgem kui 1. klaasis oleva lahuse värvus, siis on lahuse Cu(II)ioonide sisaldus  $< 0,3$  mg. On aga uuritava lahuse värvus tugevam kui 10. katseklaasis oleva lahuse värvus, siis sisaldab lahus Cu(II)ioone  $> 3,0$  mg. Kui Cu(II)ioonide hulka soovitakse kahel viimasel juhul määrata täpsemalt, on vaja koostada uus skaala vastava piirkonna jaoks.

Standardseeriameetodi peamiseks kasutusalaaks on Ühetüübiliste analüüside m a s s i l i n e läbiviimine. Standardseeria eeliseks näiteks kolorimeetrilise tiitrimisega võrreldes on asjaolu, et kompleksi värvus võib tekkida aeglasemalt. Viimasel juhul on seeria kasutatav alles peale teatud ajalast seismist. Standardseeria on erakordselt lihtsalt läbiviidav ja lubab küllalt täpselt määrata väikesi ainehulki. Standardseeriameetodit kasutatakse laialdaselt kontrollimeetodina nii laboratooriumides kui ka välitingimustes. Meetod ei sobi kasutamiseks juhul, kui lahuse värvuse intensiivsus muutub ajas.

### 8.1.2. RAUD(III) SISALDUSE MÄÄRAMINE KOLORIMEETRILISEL TIITRIMISEL

Määramine põhineb punase värvusega  $Fe(SCN)_3$  kompleksi moodustumisel:



T ö ö ü l e s a n n e. Määrata, mitu mg raud(III) ioone sisaldab analüüsitav lahus.

#### M ä ä r a m i n e

a) S t a n d a r d l a h u s e v a l m i s t a m i -

s e k s kasutada ümberkristalliseeritud ammooniumraudmaarjast ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). mille  $M = 482,9$  g/mol. Lahuse soovitud kontsentratsioon on  $0,1 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{cm}^3$ . Lahuse valmistamine toimub analoogiliselt  $\text{Cu(II)}$  standardlahuse valmistamisega (ptk. 8.1.1, p. a).

b) T i i t r i m i n e. Määramiseks võtta kaks  $100\text{-cm}^3$  mahuga mõõtesilindrit, milledest üks sisaldab uuritavat lahust, teine on tühi. Mõlemasse silindrisse viia  $1 \text{ cm}^3$  kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$ ,  $5 \text{ cm}^3$   $10\text{-}\%$   $\text{NH}_4\text{SCN}$  -lahust ja ruumala viia destilleeritud vee abil  $80 \text{ cm}^3$ -ni. Kontrolltöölahus värvub teatud intensiivsusega punaseks. Büretis asuva  $\text{Fe(III)}$  standardlahusega asuda tiitrima teises mõõtesilindris asuvat reaktiivide lahust, kuni mõlemas silindris oleva lahuse värvuste intensiivsused ühtlustuvad. Lahuste lõppruumalad püüda seejuures võrdsustada destilleeritud vee lisamisega. Väikeste intensiivsuste võrdlemiseks kasutada kogu lahusekihi paksust. Tugeva värvuse korral võrrelda intensiivsusi küljepealt vaadates. Tiitrimiseks kulunud  $\text{Fe(III)}$  standardlahuse ruumala ja kontsentratsiooni järgi arvutada kontrolltöös esineva  $\text{Fe(III)}$  sisaldus (mg).

## 8.2. KORDAMISKÜSIMUSED

1. Redoksmetodite olemus.
2. Oksüdeerija, redutseerija, oksüdeerumine ja redutseerumine.
3. Permanganatomeetria olemus.
4.  $\text{KMnO}_4$  kui oksüdeerija olenevalt keskkonna happesusest.
5. Permanganatomeetria põhiained.
6. Permanganatomeetria kasutamise võimalused.
7.  $\text{KMnO}_4$  mõõtelahuse valmistamine.
8. Vesinikperoksiidi sisalduse permanganatomeetriline määramine.
9.  $\text{Fe(II)}$  sisalduse permanganatomeetriline määramine.
10. Jodomeetria olemus.
11. Jodomeetriline oksüdeerijate määramine.
12. Jodomeetriline redutseerijate määramine.



13. Hapete jodomeetriline määramine.
14. Jodomeetria pñhiained.
15.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mõõtelahuse valmistamine.
16. Jodomeetria indikaator.
17. Jodomeetriliste reaktsioonide läbiviimise tingimused.
18. Kloorlubi, selle saamine ja keemilised omadused.
19. Aktiivse kloori sisalduse määramine.
20. Sadestustiitrimise olemus.
21. Sadestusmeetodis kasutatavatele reaktsioonidele esitavad nõuded.
22. Merkuromeetria olemus.
23. Indikaatori kasutamise pñhimõtte merkuromeetrias.
24. Merkuromeetria pñhiained.
25.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  mõõtelahuse valmistamine.
26. Sadestusmeetodi puudused.
27. Kolorimeetria olemus.
28.  $\text{Cu(II)}$  sisalduse määramine standardseeriameetodil.
29.  $\text{Fe(III)}$  sisalduse määramine kolorimeetrilisel tiitrimisel.

## 9. KAALUMINE ANALÜÜTILISTEL KAALUDEL

### 9.1. ANALÜÜTILISTE KAALUDE EHTUS

Analüütilised kaalud on kvantitatiivsel analüüsil väga tähtsad töövahendid. Ka tiitrimetrilisi määramisi ei ole võimalik teostada ilma analüütilisi kaale kasutamata (pñhiainelahuse valmistamine, määratava elemendi sisalduse määramine uuritavas objektis).

Laboratooriumis kasutatavad analüütilised kaalud võimaldavad ainet kaaluda 0,0002-g täpsusega. Tänapäeval kasutatakse peamiselt elektrikaale, mis on varustatud õhksummuga. Nende abil kaalumise toimub kiiresti.

Analüütiliste kaalude tähtsaim osa on kaalukang. Selle keskkoha on kinnitatud pikk osuti. Viimase alumine, terav ots liigub kaalukangi võnkumisel piki jaotis-

tega skaalat. Kaalukangi külge on kinnitatud kaalukaunid.

Analüütilised kaalud on varustatud arretiiiriga (sulguriga). Viimane kujutab endast kaalude alumise serva külge kinnitatud ketast, mille pööramisega võib kaale sulgeda või arretiirist vabastada. Kaalud vabastatakse arretiirist ainult kaalumise ajal. Arreteeritud kaalud püsivad kaua töökorras, sest sellises olukorras ei puutu kaalukangi toetavad prismad kokku vastavate tugipindadega ega nürine. Samuti ei reageeri arreteeritud kaalud igale juhuslikule välis- häärele sellisel määral nagu arreteerimata kaalud. Kriitilise tugevasti kuluvad kaalud igasuguste järskude tõugete või liigutuste mõjul. Seepärast on analüütiliste kaalude käsitsemise põhireegliks täielik hoidumine arreteerimata kaalude igasugusest puudutamisest. Vastavalt sellele võib kaalutavat eset või vihte kaalukaussidele panna või neid sealt ära võtta ainult siis, kui kaalud on arreteeritud. Kaalude arreteerimiseks või arretiirist vabastamiseks pööratakse arretiiri ettevaatlikult ja sujuvalt.

Analüütilised kaalud on paigutatud klaaskappi, mis kaitseb neid tolmu, õhuliikumiste, töötaja hingamise ja muu eest. Kapp toetub kruvide abil kaalulauale. Kruvide abil viiakse kaalud horisontaalasendisse. Et kaalud töötaksid õigesti, peavad nad olema asetatud täiesti horisontaalselt.

Analüütiliste kaalude kaalukaunid tehakse mingist kergest metallist ja kaetakse kulla- või platinakihi- ga. Katte- metalli kiht väldib kaalukausside oksüdeerumist. Kaalutavat ainet ei tohi asetada otse kaalukaussile, sest see rikub kaale. Samuti ei ole lubatud panna ainet paberilehele. Esiteks on paber hügrokoopne ja teiseks ei saa kaalutud ainet paberilt ilma kadudeta üle kanda lahustamisnõusse. Sellisel juhul kaotab kvantitatiivne analüüs oma mõtte. Analüütilistel kaaludel kaalumisel paigutatakse kaalutav aine spetsiaalsesse lihvitud kaanega kaaluklaasi, tiiglis- se, uu- riklaasile või keeduklaasi. Tühi kaalunõu on eelnevalt kaalutud samadel analüütilistel kaaludel. Et kaalumise tulemus oleks õige, peab kaalutaval esemel olema toatemperatuur.

Iga analüütilise kaalu juurde kuulub vihtide kompleks. Analüütiliste kaalude vihtide oksüdeerumise vältimiseks kaetakse nad kulla- või platinakihi. Elektri- kaalude juurde kuuluvas komplektis sisalduva väikseima vihi kaaluks on 1 g. Vihid komplektis on järgmised: 100 g, 50 g, 20 g, 20 g, 10 g, 5 g, 2 g, 2 g ja 1 g. Määrdumise ja sellest põhjustatud kaalumuutuse vältimiseks ei tohi vihte kätega puutuda. Vihtide komplektis on selleks otstarbeks olemas pintsetid. Et pintsetid ei saaks kriimustada vihte, on nad varustatud luust või plastmassist otsikuga. Iga viht asub vihtide karpis temale vastavas pesas. Kategooriliselt on keelatud vihtide ümberpaigutamine teiste analüütiliste kaalude juurde või teise vihtide karpi.

Peen vihid (mille kaal on väiksem kui 1 g, s.t. saja- ja kümnemilligrammised vihid) asuvad elektri- kaaludel kaalukangi parema äla ümber. Nende pealepanemiseks või älgadelt äravõtmiseks on kaaludel olemas automaatne seadeldis, mis asub kaalude parema külje ülemises osas. Seadeldise käsitsemiseks on kaalukapi välisküljele kinnitatud kaks üksteise sisse paigutatud ketast. Ketaste pööramise abil saab rõngasvihte paigutada kaalukangi älale või sealt eemaldada. Ketaste pööramist tuleb teha äärmiselt ettevaatlikult ja sujuvalt. Välimise ketta pööramisega saab valida sajamilligrammiseid, sisemise ketta pööramise abil - kümnemilligrammiseid koormisi. Kummalegi kettale on peale märgitud arvud, mis näitavad koormise suurust. Koormist tuleb lugeda ketta vastas asuva noole kohalt.

Kaalumise ajal jälgida arreteerimata kaalu osuti hõlvet valgustatud ekraanile paigutatud skaalal vastava optilise seadeldise abil. Ekraani valgustab kapi tagaseinas olev valgusti. Viimane lülitub automaatselt sisse kaalude vabastamisel arretiirist. Elektri- kaalude tundlikkus on reguleeritud selliselt, et ühe kaalukaasi koormisel 10 milligrammiga hõlbib mikroskaala kaaluosuti nullseisust täpselt 10 jaotise võrra. Vastavad jaotised on skaalal nummerdatud. Seega skaala iga jaotis vastab milligrammisele koormisele (näiteks asendis, kuhu skaalal on märgi-



tud 3, on koormis 3 mg). Iga täismilligrammide vahe on jaotatud kümneks võrdseks osaks, mis tähistavad kümnendikmilligramme. Viimased ei ole nummerdatud.

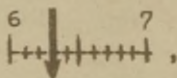
## 9.2. ELEKTRIKAALUDEL KAALUMISE TEHNIKA

1. Kaalumisele asudes lülitada valgusti vooluvõrku.

2. Edasi reguleerida nullpunkt. Selleks pöörata ettevaatlikult, kaalukapi uksi avamata, arreteeriketast lõpuni. Seejuures lülitub automaatselt sisse valgusti lamp ja optilise seadeldise ekraanile ilmub mikroskaala suuren-datud kujutis. Mikroskaala on kinnitatud kaaluosuti külge. Nii liigub mikroskaala kujutis piki ekraani koos osuti liikumisega. Koormamata kaalude korral peab skaala nullkriips täpselt ühte langema vertikaalse kriipsuga ekraanil. Kui kokkulangemist ei esine, siis pöörata reguleerimiskruvi pead ühes või teises suunas, kuni kokkulangemine on toimunud. Reguleerimiskruvi asub kaalukapi alumisel äärel arreteeri ketta kohal.

3. Arreteeritud kaalude vasakpoolse kaalukaasi keskele asetada ettevaatlikult kaalutav ese ja sulgeda kaalukapi vasakpoolne uks. Parempoolse kaalukaasi keskele asetada pintsettide abil ettevaatlikult kaaluvihte sellises koguses, nagu leiti tehnilistel kaaludel kaalumisel. Seejärel pöörata ettevaatlikult arreteeri veidi vasakule, kuid arreteerirõnga tuleb kindlalt peos hoida. Kui koormised kaalukaussidel ei ole veel päris võrdsed, võib kaalude täielikul vabastamisel arreteerist üks kaalukauss kiiresti vajuda väga madalale ja põhjustada kaalukausside mahakukkumist õlgadelt ja kaalude töökorrast väljaviimist. Valgustatud ekraanil jälgida osuti liikumist arreteeri järkjärgulisel avamisel. Kui on näha, et skaalale ilmuvad negatiivsed arvud, on vihtide kaal liialt suur. Skaala positiivse poole ilmumisel jälgida, kas osuti jookseb vaateväljast välja (vihtide kaal on väiksem kaalutava eseme kaalust) või jääb peatuma selle skaala piirides. Esimesel juhul arreteerida kaalud ja asuda regu-

leerima grammiste vihtide abil kaalutist seni, kuni kaalutava eseme kaal on leitud 1 grammi täpsusega, s. t. on leitud, et 15 g on näiteks vähe, aga 16 g on liiga palju. Selles juhul jätta parempoolsele kaalukausile 15 g vihte ja sulgeda kaalukapi parempoolne uks. Edasi tuleb analoogiliselt leida kaalutava eseme kaal 100-mg täpsusega. Kaalutist reguleerida välimise ketta abil. Reguleerimise ajal peavad kaalud olema arreteeritud. Koormise vastavuse kontrollimisel kaalutava eseme kaaluga avada kaale ainult osaliselt arretiirist ja jälgida osuti liikumise suunda arretiiri järkjärgulisel vabastamisel. Täielikult arretiirist kaale veel vabastada ei tohi. Kui näiteks on leitud, et 800-mg koormise korral on vaja vihte veel juurde panna, aga 900 mg on juba palju, siis jätta kaalukangile 800 mg vihte ja analoogiliselt eelmisega asuda leidma kaalutava eseme kaalu kümne-milligrammise täpsusega. Selleks keerata sisemist kettast (kaalud on ka see aeg arreteeritud). Olgu näiteks osutunud sobivaks 30 mg. Seega on leitud koormis, mille korral skaala osuti jääb seisma skaala positiivses osas ja arretiiri võib avada lõplikult. Kui kaaluosuti ei võngu enam ja skaalalt on näha, et



siis on leitud kaalutava eseme kaal neljakohalise täpsusega. Antud näite korral kaalus ese 15,8363 g.

4. Kaalumise lõpetamise järel võtta kaalukausilt kaalutav ese ja vihid (algul kõige suuremad, siis järjest väiksemad). Peenvihtide mahavõtmiseks nihutada mõlema ketta nulljaotised kohakuti liikumatu noolega. Kõige lõpuks lülitada kaalud vooluvõrgust välja.

### 9.3. ANALÜÜTILISTE KAALUDE KÄSITSEMISE JUHISED

1. Enne iga kaalumist kontrollige kaalude seisukorda. Pühkige pehme harjaga kaalukausilt tolm ja määrake koormiseta kaalude nullpunkt.

2. Ükskõik missuguseid korratusi te kaalude ülevaatamisel ka märkaksite, mis nendega ka juhtuks töötamisel, mitte mingil juhul ärge püüdke parandada kaale iseseisvalt, vaid pöörduge kindlasti praktikumi juhendaja poole.

3. Hoiduge arreteerimata kaalude puudutamisest. Enne kaalutava eseme või vihtide kaalukausi asetamist ja mahavõtmist tuleb kaalud arreteerida.

4. Ärge nihutage kaale nende kohalt.

5. Ärge kunagi koormake analüütilisi kaale üle ettenähtud piirkoormise (tavaliselt 100 g), sest see rikub kaale.

6. Ärge asetage kaaludele niiskeid või määrdunud esemeid. Ärge puistake ega kallake midagi kaalude sisemusse.

7. Ärge asetage kaalutavat ainet vahetult kaalukausi-le. Ärge kaaluge ainet paberilehel, vaid tingimata kaaluklaasis, tiiglis, keeduklaasis või uuriklaasil.

8. Hügrokoopseid aineid, samuti vedelikke, eriti niisuguseid, mis eritavad kaaludesse sööbivalt mõjuvaid aineid, kaaluge tingimata hermeetiliselt suletud nõudes.

9. Ärge kaaluge tuliseid või liiga külmi esemeid. Kaalutavad esemed peavad jõudma omandada kaalude temperatuuri. Selleks laske neil seista umbes 20 minutit eksikaatoris kaalude kõrval.

10. Ärge puudutage kaaluvihte kätega. Vihte tuleb kaalukausi-le asetada ja sealt eemaldada ainult spetsiaalse luust otsikutega pintseti abil.

11. Ärge ajage vihte segamini. Asetage iga viht tingimata tagasi talle kastis ettenähtud pesa.

12. Kaalumisel kasutage ainult kaalukapi külguks. Esamine uks, mis kaitseb kaale ja kaalutavat eset töötajast kiirguva soojuse ning väljahingatava veeauru ja süsihappegaasi eest, peab kogu aeg suletud olema.

13. Ärge toetuge lauale, millele on seatud analüütilised kaalud.



# S I S U K O R D

	SISSEJUHATUS .....	4
1.	RUUMALADE MÕOTMISEST .....	5
2.	MÕÖTELAHUSTE KONTSENTRATSIOON .....	7
3.	MÕÖTELAHUSTE VALMISTAMINE .....	8
4.	HAPE-ALUSTIITRIMINE .....	12
4.1.	Meetodi üldiseloostus .....	12
4.2.	Indikaatorid .....	13
4.3.	Indikaatori valik .....	16
4.4.	Praktilised tööd .....	22
4.4.1.	Vesinikkloriidhappe mõõtelahuse valmista- mine .....	22
4.4.2.	Naatriumhüdrokxiidi mõõtelahuse valmista- mine .....	24
4.4.3.	Naatriumhüdrokxiidi ja naatriumkarbonaadi määramine tehnilises naatriumhüdrokxiidis	26
4.4.4.	Vee mööduva kareduse määramine .....	29
4.4.5.	Naatriumhüdrokxiidi määramine .....	30
5.	KOMPLEKSONOMEETRIA .....	31
5.1.	Meetodi üldiseloostus .....	31
5.2.	Kompleksonomeetrias kasutatavad indika- torid .....	33
5.3.	Tiitrimisvõtted kompleksonomeetrias .....	35
5.4.	Praktilised tööd .....	36
5.4.1.	Kompleksoon III mõõtelahuse valmistamine.	36
5.4.2.	Kraanivee üldkareduse määramine .....	38
5.4.3.	Vask(II) sisalduse määramine .....	39
5.5.	Kordamisküsimused .....	41
6.	REDOKSTIITRIMINE .....	42
6.1.	Permanganatomeetria .....	45
6.1.1.	Meetodi üldiseloostus .....	45
6.1.2.	Praktilised tööd .....	46
6.1.2.1.	Kaaliumpermanganaadi mõõtelahuse valmis- tamine .....	46

6.1.2.2.	Vesinikperoksiidisisalduse määramine ...	49
6.1.2.3.	Raud(II) sisalduse määramine .....	50
6.1.2.4.	Nitritiselisisalduse määramine .....	51
6.2.	Jodomeetria .....	53
6.2.1.	Meetodi üldiseloomustus .....	53
6.2.2.	Praktilised tööd .....	58
6.2.2.1.	Naatriumtiosulfaadi mõõtelahuse valmis- tamine .....	58
6.2.2.2.	Aktiivse kloori sisalduse määramine kloorlubjas .....	60
6.2.2.3.	Vask(II) sisalduse määramine .....	62
7.	SADESTUSTIITRIMINE .....	63
7.1.	Meetodi üldiseloomustus .....	63
7.1.1.	Merkuromeetria olemus .....	64
7.1.1.1.	Praktilised tööd .....	64
7.1.1.1.1.	Elavhõbe(I)nitraadi mõõtelahuse valmis- tamine .....	64
8.	VISUAALNE KOLORIMEETRIA .....	66
8.1.	Praktilised tööd .....	68
8.1.1.	Vask(II) sisalduse määramine standard- seeriameetodil .....	68
8.1.2.	Raud(III) sisalduse määramine kolori- meetrilisel tiitrimisel .....	70
8.2.	Kordamisküsimused .....	71
9.	KAALUMINE ANALÜÜTILISTEL KAALUDEL .....	72
9.1.	Analüütiliste kaalude ehitus .....	72
9.2.	Elektrikaaludel kaalumise tehnika .....	75
9.3.	Analüütiliste kaalude käsitlemise juhi- sed .....	76
	SISUKORD .....	78

ТИТРИМЕТРИЯ.

Методическое руководство по проведению практических работ для студентов-нехимиков.

Составители Мари-Лийс А л л с а л у, Хельви Ва х е м е т с .

Изд. 2-е, исправл. и дополн.

На эстонском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.

Vastutav toimetaja H. Kuus.

Paljundamisele antud 1.06.1984.

Formaat 60x84/16.

Rotatoripaber.

Masinakiri. Rotaprint.

Tingtrükipoognaid 4,65.

Arvestuspoognaid 4,38. Trükipoognaid 5,0.

Trükiarv 500.

Teil. nr. 683.

Hind 15 kop.

TRÜ trükikoda. ENSV, 202400 Tartu, Pälsoni t. 14.